

**SYNTHETISCHE STUDIEN AUF DEM
GEBIET DER REDOXITE**

**INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin**

vorgelegt von
Karlheinz Kuhn
aus Nürnberg

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**SYNTHETISCHE STUDIEN AUF DEM
GEBIET DER REDOXITE**

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Karlheinz Kuhn
aus Nürnberg

Erster Referent: Professor Dr. Gerhard Schenck.

Zweiter Referent: Professor Dr. Fritz Eiden.



Letzter Tag der mündlichen Prüfung: 21. Mai 1969

Tag der Promotion: 14. JULI 1969

Das Philosophische Seminar wurde im Sommersemester
1871/72 von Herrn Professor Dr. G. Schmidt
und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Schmidt
angeordnet.

Seine Majestät der Kaiser, Kaiser Professor Dr. G. Schmidt,
haben sich die die Herausgabe des Seminars und wird eigene
Initiative zu demselben genommen.

Seine Majestät der Kaiser, Kaiser Professor Dr. G. Schmidt,
haben sich die die Herausgabe des Seminars und wird eigene
Initiative zu demselben genommen.

Die die Herausgabe des Seminars und wird eigene
Initiative zu demselben genommen.

Meiner Frau und meiner Tochter Julia gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Freien Universität Berlin auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Schenck ausgeführt.

Meinem verehrten Förderer, Herrn Professor Dr. G. Schenck, danke ich für die Überlassung des Themas und sein stetes Interesse an meiner Arbeit herzlich.

Herrn Dr. Manfred Huke spreche ich meinen besonderen Dank aus für die Anleitung zu dieser Arbeit, für viele Ratschläge und manche Hilfe.

Für die Unterstützung bei der Diskussion einiger NMR-Spektren bin ich Herrn Dr. Rehse zu Dank verpflichtet.

I N H A L T :

Seite

1	Einleitung und kurzer Überblick über die Chemie der Redoxite. Problemstellung.	1
2	Synthetische Arbeiten.	
2.1	Darstellung von Redoxiten und deren qualitative Eignungsprüfung.	10
2.2	Systematische Untersuchungen über Möglichkeiten zur Dar- stellung polymerisierbarer Derivate des Benzo-, Naphtho- und Anthrachinons.	25
2.2.1	Synthetische Arbeiten mit dem Ziel der Darstellung von 6-Vinyl- und 2-Vinyl- naphthochinon-(1,4).	25
2.2.2	Analoge Untersuchungen in der Benzolreihe.	65
2.2.3	Analoge Untersuchungen in der Anthracenreihe.	69
3	Zusammenfassung.	77
4	Experimenteller Teil.	79
5	Literaturverzeichnis.	109

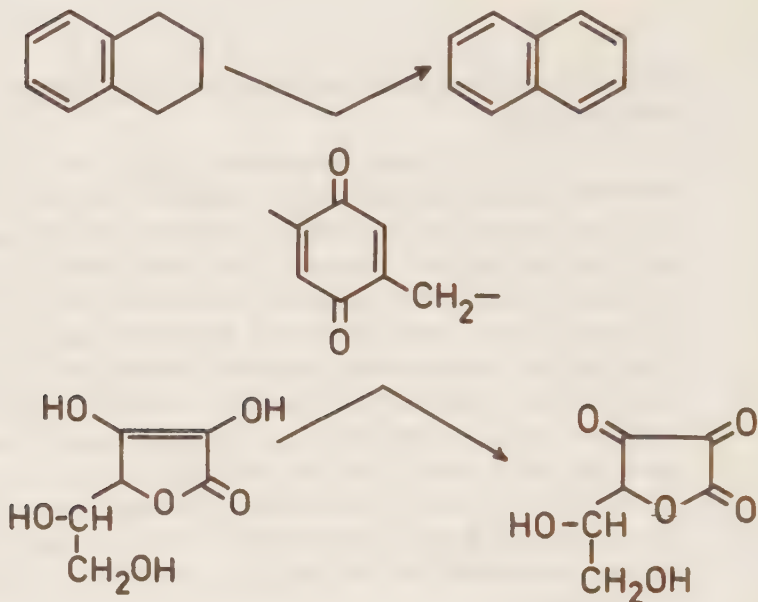
Synthetische Studien auf dem Gebiet der Redoxite.

1 Einleitung und kurzer Überblick über die Chemie der Redoxite.

- 1.1 Redoxite oder Redoxharze (engl. electron exchange polymers, oxidation reduction polymers) sind in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlösliche, begrenzt quellbare Hochpolymere, die ein ionogen oder kovalent gebundenes Redoxsystem enthalten. Ohne also selbst in Lösung zu gehen, kann eine solche hochpolymere Substanz Elektronen aufnehmen oder übertragen, wenn sie mit reaktiven Ionen oder Molekülen in Kontakt kommt. Damit handelt es sich um Oxydations- bzw. Reduktionsmittel, die eine zu oxydierende oder reduzierende Lösung nicht mit unerwünschten Reaktionsprodukten verunreinigen. Aus diesen Eigenschaften ergeben sich auch die Anwendungen der Redoxite:
- 1.2 Redoxharze mit genügend negativen Mittelpunktspotentialen sind in der Lage, Sauerstoff zu H_2O_2 zu reduzieren¹. Anthrachinon-Redoxite in der reduzierten Form wurden in dieser Hinsicht (Darstellung von H_2O_2) am besten untersucht. Man erhält wässrige Lösungen von H_2O_2 , die bedeutend reiner sind als die bei Verwendung von z.B. 2-Aethyl-anthrachinon hergestellten, da ja die polymeren Reduktionsmittel die Lösungen nicht verunreinigen. Auf diese Weise ist es gelungen, Wasserstoffperoxid bis zu einer Konzentration von 2 N anzureichern.

In oxydierter Form können Redoxite als Oxydationsmittel verwendet werden. MANECKE und andere² beschreiben u. a. die Dehydrierung von Tetralin zu Naphthalin und von Ascorbinsäure zu Dehydroascorbin-

säure mit Hilfe eines Hydrochinon-Phenol-Formaldehyd-Polykondensates in oxydierter Form:



Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgt wegen der Unlöslichkeit des polymeren Oxydationsmittels durch einfache Filtration, was einen erheblichen Vorteil beim Aufarbeiten darstellt.

Eine weitere Möglichkeit der Anwendung von Redoxharzen besteht in der Entfernung von Sauerstoff aus Wasser oder wässrigen Lösungen. MANECKE⁵ verwendete hierzu Hydrochinon-Phenol-Formaldehyd-Polykondensate. Die wässrige Lösung wird hierbei schneller und vollständiger von Sauerstoff befreit als nach der konventionellen Methode der Vertreibung des Sauerstoffs durch Stickstoff.

Redoxite mit Chinon/Hydrochinon-Redoxsystem oder Thiol/Disulfid-System können bei biochemischen Untersuchungen dazu dienen, reduzierende Bedingungen (oder oxydierende)

in einem Milieu zu schaffen. Sie können in biologischem Milieu ein bestimmtes Redoxpotential aufrecht erhalten (Redoxpufferung). Dabei spielt wiederum die Tatsache eine gewichtige Rolle, daß bei der Aufrechterhaltung reduzierender Bedingungen oder eines definierten Redoxpotentials die untersuchte Lösung nicht mit löslichen Substanzen verunreinigt wird (mit Ausnahme von H^+). Dies ist von besonderem Interesse für Biochemiker, Enzymologen und Bakteriologen.

Schließlich finden gewisse Redoxharze (Polykondensate aus Hydrochinonsulfonsäure und Brom-, Chlor- oder Alkylhydrochinonsulfonsäure sowie Formaldehyd) sogar therapeutische Verwendung. Ein CIBA-Patent⁴ beschreibt derartige Harze zur oralen Applikation bei gastrointestinalen Ulcera.

Mit gewissen Redoxiten vom Sulfhydryltyp läßt sich die Autoxydation unbeständiger, biologisch wichtiger Thiole verhindern⁵.

- 1.3 Um in diesem Sinne brauchbar zu sein, muß ein Redoxit verschiedenen Anforderungen genügen:
1. Der Redoxit muß chemisch stabil sein, d.h. über einen möglichst weiten pH-Bereich und bei Behandlung mit Oxydations- und Reduktionsmitteln dürfen nur die Redoxfunktionen reagieren, ohne daß die Matrix des polymeren Produkts irreversibel angegriffen wird.
 2. Das eingebaute Redoxsystem muß im thermodynamischen Sinne reversibel sein, es muß sich mit einem zweiten, in Lösung befindlichen Redoxsystem ins Gleichgewicht setzen.
 3. Der Redoxit muß unlöslich sein, er darf keine niedermolekularen Substanzen an eine Lösung abgeben.
 4. Der Redoxit muß eine genügend hohe Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen; diese ist eine Funktion der Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Teilchen, die Diffusionsgeschwindigkeit wiederum ist abhängig von

der mehr oder minder porösen Struktur des Redoxharzes und (bei wässrigen Lösungen) von der Anwesenheit hydrophiler funktioneller Gruppen am polymeren Grundgerüst.

5. Das Redoxpotential der verwendeten Redoxite soll möglichst negativ oder möglichst positiv sein (je nach Verwendung als Reduktions- bzw. Oxydationsmittel).
6. Die Redoxkapazität (Anzahl Milliäquivalente pro Gramm trockenen Harzes) soll möglichst groß sein.
7. Während der Redoxumwandlung soll die Volumenänderung des Harzes gering sein (besonders wichtig für den Säulenbetrieb).

1.4 Einige Worte noch zu wichtigen Begriffen im Zusammenhang mit Redoxharzen:

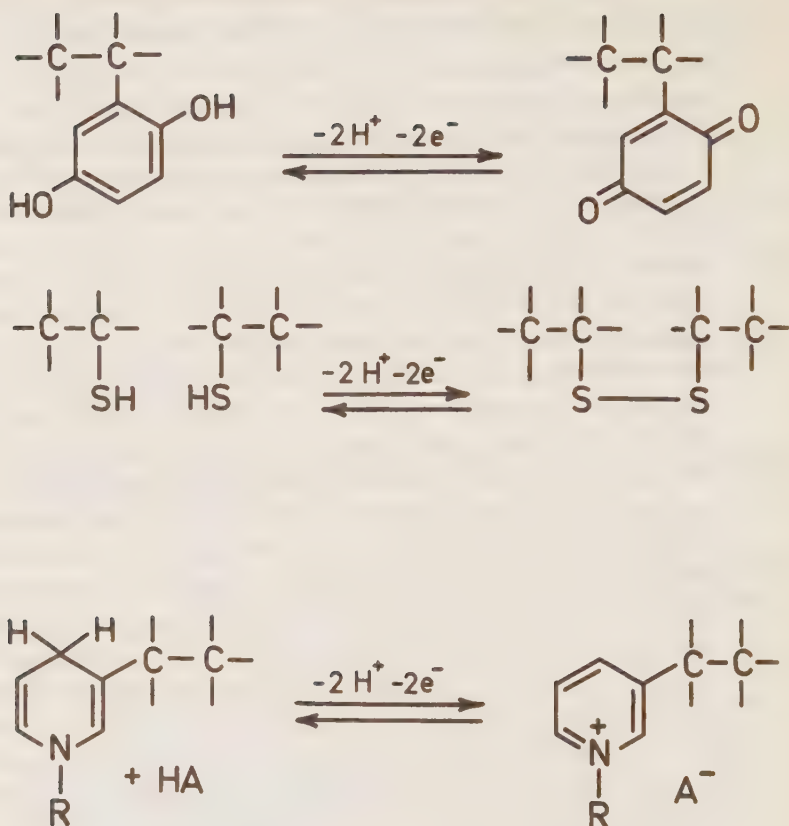
Redoxpotential: Die wichtigsten theoretischen Arbeiten über die Elektrochemie der Redoxharze stammen von MANECKE ^{6,7}. Die Verhältnisse werden durch die Unlöslichkeit der Redoxite kompliziert. Gleichgewichtseinstellungen dauern infolge der Heterogenität des reagierenden Systems bei potentiometrischen Titrationen entsprechend lange (bis zu 24 Std.). Zugabe eines Vermittlers wie Fe^{++} beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichtes wesentlich. Redoxharze mit echt reversiblen Redoxsystemen wie die Harze mit Hydrochinon-Chinon-Redoxgruppe zeigen bei potentiometrischen Titrationen Ausbildung von Gleichgewichts-Redoxpotentialen, die eine der NERNSTschen Gleichung gehorchende pH-Abhängigkeit aufweisen.

Redoxkapazität: Zur Ermittlung der Redoxkapazität bestimmt man die Anzahl Milliäquivalente eines Oxydationsmittels, die von einem Gramm trockenen, reduzierten Harzes reduziert werden können. Dazu hat man verschiedene Methoden entwickelt, die alle darauf beruhen, daß man unter Ausschluß von Sauerstoff eine oxydierende Lösung (z.B. Ce^{4+}) auf die eingesetzte Menge reduzierten

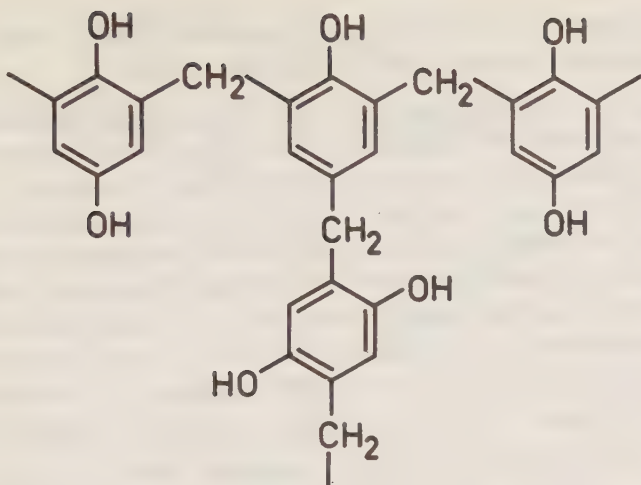
Harzes einwirken läßt und die jeweils gebildete Menge an reduzierten Ionen (Ce^{3+}) titrimetrisch ermittelt.

Reaktionsgeschwindigkeit: Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxydation eines unlöslichen, reduzierten Redoxpolymeren besteht in der Diffusion des Oxydationsmittels zu den Redoxgruppen der polymeren Matrix. Ist einmal der Kontakt zwischen oxydierenden Teilchen und Redoxgruppe hergestellt, findet bei geeigneten Redoxpotentialen von Oxydationsmittel und Harz eine rasche Redoxreaktion statt. Dabei kommt es infolge der starren Lokalisation des Hydrochinonmoleküls (z.B.) nicht oder nur in sehr geringem Umfang zu Dimerisierung oder zu anderen Nebenreaktionen, wie sie von Redoxreaktionen in Lösung befindlicher Hydrochinonmoleküle bekannt sind. Derartige polymere Systeme sind also vergleichsweise stabil. Man bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit eines Redoxharzes, indem man durch diskontinuierliche Zugabe eines Oxydationsmittels zur reduzierten Form des Harzes die in der Zeiteinheit oxydierte Menge des Harzes ermittelt. Die maximale Kapazität des Harzes ist wegen der sehr geringen Umsetzungsgeschwindigkeit gegen Ende der Reaktion vorher zu messen. Da die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Diffusionsgeschwindigkeit der oxydierenden (reduzierenden) Teilchen ist, wird sie erhöht durch große Oberfläche und hydrophile Gruppen (z.B. $-\text{SO}_3\text{H}$) am Polymeren.

- 1.5 Seit Beginn der Arbeiten auf diesem Gebiet hat man zahlreiche Redoxsysteme auf ihre Verwendbarkeit zur Herstellung von Redoxiten untersucht. Dabei stellte es sich heraus, daß nur einige wenige wirklich geeignet sind, darunter vor allen das schnell reversible System Chinon/Hydrochinon. Weniger geeignet sind solche Systeme, die bei aufeinander folgenden Oxydations-Reduktions-Prozessen (Redoxzyklen) in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften stark schwanken oder zur Vernetzung des Polymeren führen (wie z.B. das System Thiol/Disulfid).



Ungünstige Verhältnisse liegen auch vor, wenn die Redoxfunktion nicht Substituent an einer polymeren Kette ist, sondern am Aufbau der Kette selbst teilnimmt. Da nämlich z.B. beim Übergang Hydrochinon/Chinon die Raumerfüllung der Redoxgruppe sich ändert, kann es zu Spannungen und Kovalenzbrüchen kommen, und die chemische Beständigkeit nimmt ab. Dies ist besonders der Fall bei den Hydrochinon-Phenol-Formaldehyd-Polykondensaten:



1.6

Es gibt zwei Methoden der Darstellung von Redoxpolymeren:

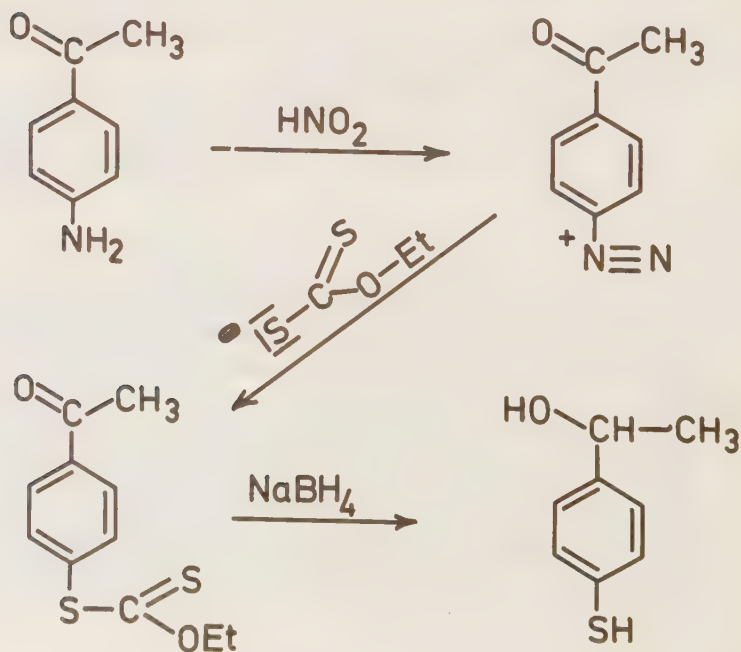
1. Die Redoxgruppe entsteht durch nachträglichen Einbau in einen polymeren Grundkörper. Beispiel: Poly-(p-Thiol-styrol).
2. Der Redoxit entsteht durch Polymerisation oder Copolymerisation, wobei die Monomeren bereits die Redoxgruppe enthalten. Beispiel: Poly-(Vinyl-hydrochinon).

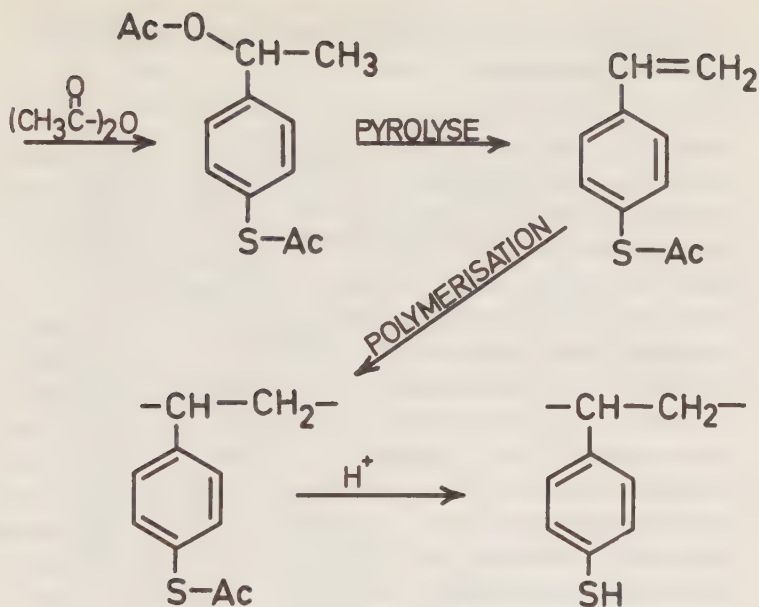
Die Redoxfunktionen können dabei Substituenten oder Glieder einer Kette sein. Beide genannten Methoden haben Vor- und Nachteile: Die erste Methode gewährleistet in den meisten Fällen einfaches präparatives Arbeiten bei hohen Ausbeuten. Andererseits kommt es bei chemischen Reaktionen an hochpolymeren Substanzen häufig zur Vernetzung der Makromoleküle. Vernetzung aber ist unerwünscht, da sie mit einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist.

Nach der zweiten Methode erhält man einheitlichere und besser definierte Substanzen. Allerdings bereitet die Darstellung geeigneter Monomere manchmal Schwierig-

keiten, da die Bildung der Vinylgruppe meist recht drastische chemische Maßnahmen erfordert.

Poly-(p-Thiol-styrol) soll als Beispiel zur Erläuterung der angeführten Methoden dienen; es ist auf beiden Wegen dargestellt worden. Nach Methode 1 gingen OVERBERGER und LEOVITS vor⁸: p-Amino-acetophenon wurde diazotiert und mit Kaliumaethylxanthogenat umgesetzt, dieses mit Natriumborhydrid reduziert. Das entstandene Thiophenol wurde azetyliert und das Acetylierungsprodukt pyrolysiert. Dabei resultierte das Azetat des p-Thiol-styrol, welches leicht radikalisch polymerisiert. Nach Methode 2 erhielten GREGOR, DOLAR und HOESCHELE⁹ das Poly-(p-Thiol-styrol): Polystyrol wurde nitriert, das Poly-(p-Nitro-styrol) zu Poly-(p-Amino-styrol) reduziert. Von da ab nahm die Synthese einen zur Arbeit von OVERBERGER und LEOVITS analogen Verlauf.





1.7. Problemstellung.

Die vorliegende Arbeit enthält im wesentlichen zwei Aufgaben:

- 1.7.1 Es sollte eine Reihe von in der Literatur beschriebenen, für praktische Zwecke aber ungenügend charakterisierten Redoxiten auf ihre Eignung überprüft werden. Im Vordergrund stand dabei die Frage nach der Verwendbarkeit im Säulenbetrieb sowie nach der Abgabe niedrigmolekularer Bestandteile an Lösungen.
- 1.7.2 Es sollte nach neuen Möglichkeiten zur Darstellung polymerisierbarer Derivate des Benzo-, Naphtho- und Anthrachinons gesucht werden.

2.1 Darstellung von Redoxharzen zur qualitativen Eig-
nungsprüfung nach 1.7.1

2.1.1 Poly-(p-Thiol-styrol).

Die hauptsächlichen Untersuchungen über die Redoxpolymeren mit dem System Thiol/Disulfid stammen von GREGOR, DOLAR und HOESCHELE⁹ sowie von OVERBERGER und Mitarbeitern^{8 10 11 12 13}. Derartige Redoxite sind aus biologischen Gründen interessant, spielt doch das Thiol/Disulfid-Redoxsystem bei zahlreichen enzymatischen Prozessen eine Rolle. Wie die Untersuchungen von OVERBERGER zeigten, unterliegen derartige Polymercaptane einer rascheren Oxydation als vergleichbare Dithiol-Modellverbindungen. Das zu erwartende negative "Mittelpunktpotential" eines solchen Harzes läßt es als besonders geeignet erscheinen, in reduzierter Form als Reduktionsmittel zu dienen (z.B. als Antioxydants). Weiterhin liegen die in der Literatur aufgeführten Werte für die Redox-Kapazität mit 6,6 meq/g sehr hoch. Diese Überlegungen führten zur Auswahl dieses Harzes für die vorliegende Arbeit.

2.1.1.1 Die Darstellung von Poly-(p-Thiol-styrol) kann - wie in der Einleitung angegeben - nach verschiedenen Methoden erfolgen. Ich stellte das Harz außer auf dem von GREGOR, DOLAR und HOESCHELE gefundenen Wege noch nach einem anderen Verfahren her, daß auf einem Patent¹⁴ beruht: Vernetztes Polystyrol wird innerhalb eines Temperaturbereiches von 59-61°C chlorsulfoniert. Das dabei entstandene Poly-(Vinyl-benzol-sulfochlorid) kann mit Natriumdisulfid (Natriumsulfid und Schwefel in wässriger Lösung) reduziert werden. Man erhält auf diesem Wege ein Redoxharz mit Thiolfunktionen, das jedoch mehrere Nachteile hat: Infolge nicht vollständiger Reduktion der Sulfochloridfunktionen enthält das Harz nach Behandlung mit Wasser zu viele Sulfonsäuregruppen. Die Folge davon ist, daß

es einerseits stark quillt, also eine große Volumenzunahme zeigt, andererseits findet bei Redoxreaktionen mit in Lösung befindlichen anorganischen Ionen in starkem Maße ein Ionenaustausch statt. Diese Effekte, Volumenzunahme und Ionenaustausch, sind aber gerade bei Redoxharzen unerwünscht, wobei sich für den Säulenbetrieb die starke Quellung des Harzes besonders störend bemerkbar macht. So ging bei der Reduktion in Wasser gequollenen Harzes der Disulfidform mit Hilfe von Natriumdithionit (Konzentration 10% in 1 N-Ammoniak) das Volumen des Poly-(p-Thiostyrol)-Redoxharzes auf die Hälfte zurück. Nach Auswaschen des Reduktionsmittels und nachfolgender Oxydation des reduzierten Harzes mit Fe^{+++} betrug die Volumenabnahme sogar 66 %. Außerdem war ein großer Teil des verwendeten Fe^{+++} durch Ionenaustausch und Komplexbildung im Polymeren zurückgehalten worden und konnte nur mit warmer 1 N-Schwefelsäure wieder (unvollständig) ausgewaschen werden. Redoxzyklen unter Verwendung von Dichromat oder Cer(IV)-Lösungen führten zu ähnlichen Ergebnissen. Wasserstoffperoxid als Oxydationsmittel ist wegen der Blasenbildung in der Säule sowie der Zerkleinerung der Polymerteilchen infolge der Gasentwicklung wenig brauchbar, es hat jedoch den Vorzug, daß hierbei kein störender Kationenaustausch stattfindet.

Die auf diesem Wege hergestellten Polymeren gaben keine nennenswerten Mengen niedrigmolekularer organischer Substanzen an wässrige Lösungen ab. Sie sind jedoch aus den erwähnten Gründen trotz hoher Reaktionsgeschwindigkeit als Redoxharze wenig brauchbar. Eine vollständige Reduktion der Sulfochloridfunktionen würde vielleicht eine wesentliche Besserung ergeben. Eine Methode zur quantitativen Umwandlung von Sulfochlorid- in SH-Funktionen am Polymeren steht aber nicht zur Verfügung, da beispielsweise die katalytische Hydrierung nicht gangbar ist, denn bei heterogener

Katalyse ist die Trennung des unlöslichen Polymeren vom Katalysator schwierig.

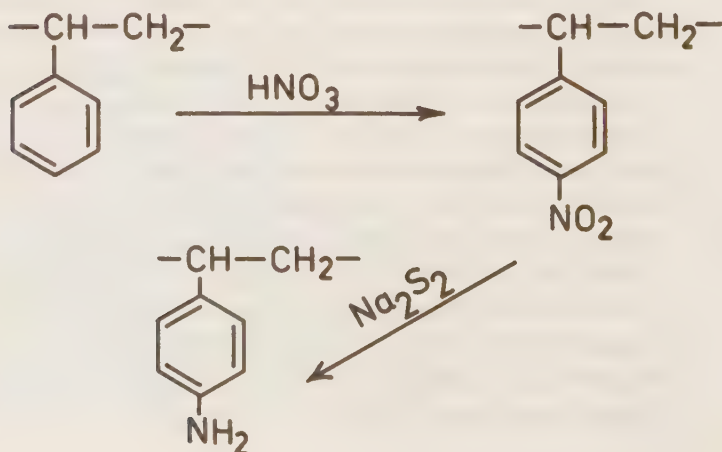
- 2.1.1.2 Das nach der Methode von GREGOR, DOLAR und HOESCHELE hergestellte Poly-(p-Thiol-styrol) erwies sich als ein von dem eben beschriebenen sehr verschiedenes Produkt. Die Brauchbarkeit und Beschaffenheit dieses Harzes hängen weitgehend von den Eigenschaften der beiden Vorstufen Poly-(p-Nitro-styrol) und Poly-(p-Amino-styrol) ab.

2.1.1.2.1 Nitrierung von Polystyrol:

Wie aus den systematischen Arbeiten von SKOGSEID¹⁵ und anderen hervorgeht, findet die Mononitrierung von Polystyrol innerhalb ganz enger Temperaturgrenzen statt. Hält man die optimalen Reaktionsbedingungen ein (HNO_3 90-91 Gew.%, Temperatur 0°C), so erhält man ein hochpermeables Poly-(p-Nitrostyrol), welches für die nachfolgende Reaktion erforderlich ist.

2.1.1.2.2 Reduktion von Poly(p-Nitro-styrol): Poly-(p-Aminostyrol).

Als alleine günstig für die Reduktion der polymeren Nitroverbindung erwies sich die Behandlung mit wässriger Natriumdisulfidlösung im Autoklaven bei 150°C (SKOGSEID):



Bei der weiteren Umsetzung dieses polymeren Amins war der Umstand hinderlich, daß das Produkt in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel genügend stark quellbar oder gar löslich war. Die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Säuren wurde durch diskontinuierliche potentiometrische Titration mit 1 N-Salzsäure gemessen. Der in der Literatur angegebene Umschlagswert von $\text{pH} = 1,9$ wurde sehr schnell erreicht, ohne daß die Kapazität des Harzes erschöpft gewesen wäre. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also klein. Das maximale Säurebindungsvermögen lag bei $7,25 \text{ meq/g}$ (festgestellt durch Verrühren der Substanz mit einer bekannten Menge 1 N-HCl, Filtration nach 24 Std. und anschließende azidimetrische Titration des Filtrats).

2.1.1.2.3/4 Diazotierung von Poly-(p-Aminostyrol) und anschließende Umsetzung mit Kaliumaethylxanthogenat.

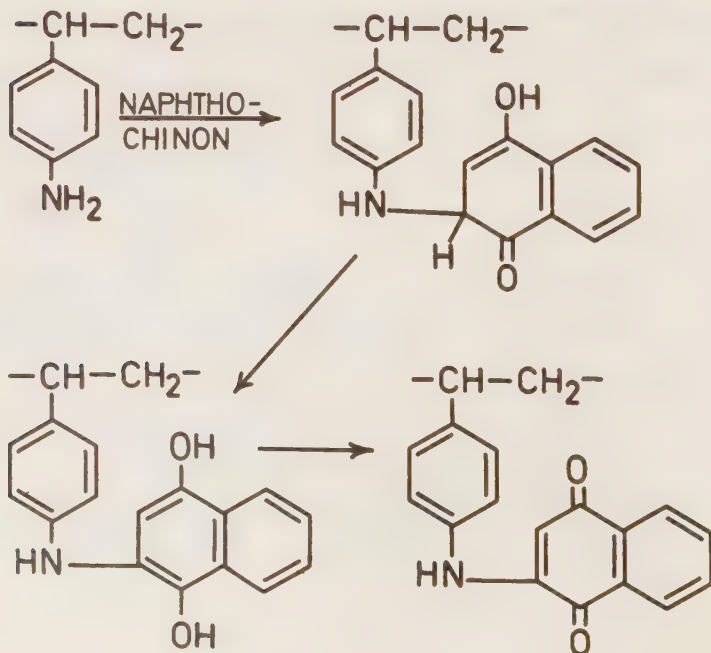
Das so erhaltene Poly-(p-Amino-styrol) wurde diazotiert. Umsetzung von diazotiertem Poly-(p-Aminostyrol) mit Kaliumaethylxanthogenat und anschließende Hydrolyse ergeben das Poly-(p-Thiol-styrol), das in seinen mechanischen Eigenschaften dem eingesetzten Poly-(p-Aminostyrol) gleichkommt. Es ist schwer quellbar, vor allem in wässriger oder aethanolisch-wässriger Lösung, und es zeigt eine wesentlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit als das unter 2.1.1.1 beschriebene Poly-(p-Thiol-styrol). Hinderlich ist auch hier die Tatsache, daß die zur Oxydation verwendeten Schwermetallionen nicht leicht wieder ausgewaschen werden. Für den Säulenbetrieb ist das Harz nur geeignet, wenn es aus Poly-(p-Aminostyrol) gewünschter Teilchengröße hergestellt wurde, da sonst der Strömungswiderstand in der Säule (bei zu geringer Teilchengröße) zu groß wird.

Abgabe niedrigmolekularer Bestandteile an Wasser oder Wasser/Aethanol-Mischungen erfolgt nur bei Temperaturen oberhalb 60°C .

2.1.1.3 Anlagerung von Poly-(p-Amino-styrol) an 1,4-Naphthochinon.

Die bekannte Addition aromatischer Amine an chinonide Systeme kann ebenfalls zur Darstellung von Redoxpolymeren dienen. Dabei entsteht unter den Bedingungen der Reaktion (Überschuß an Chinon) das Redoxharz in der oxydierten Form. Synthetisiert und auf seine Eignung geprüft wurde von mir das zuerst von DORFNER¹⁶ beschriebene Produkt der Anlagerung von Poly-(p-Amino-styrol) an 1,4-Naphthochinon.

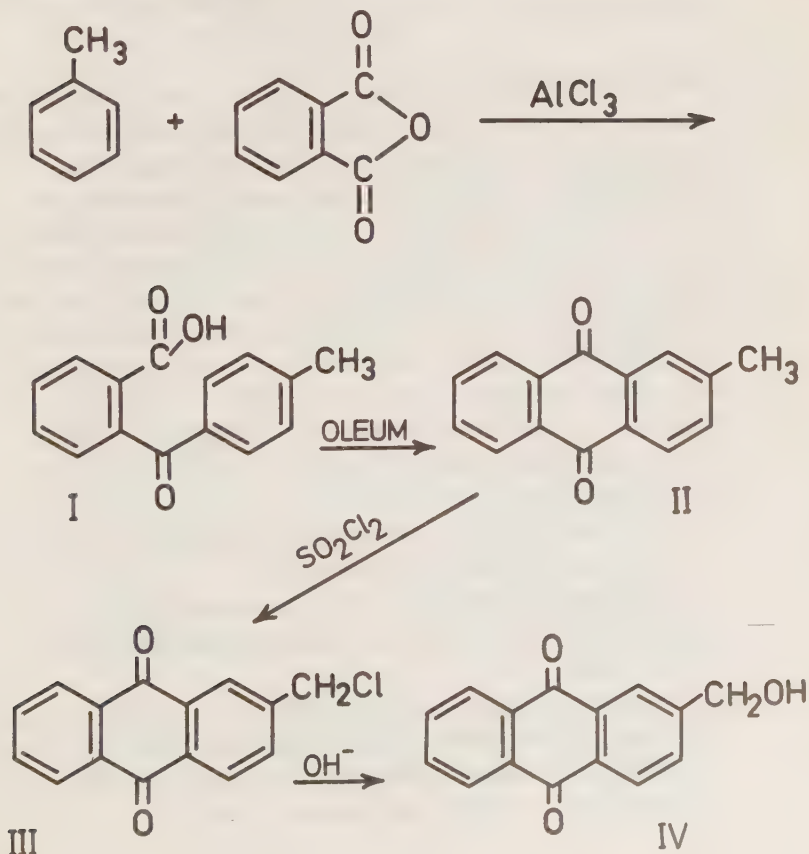
Auch in diesem Fall ist das Redoxpolymere in seinen mechanischen Eigenschaften weitgehend von denen des Poly-(p-Aminostyrol) abhängig, da sich im Verlauf der Additionsreaktion wenig daran ändert. Die entstandenen Harze sind stark hydrophob, zeigen fast keine Quellung und damit verbunden eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Außerdem neigen sie auch nach längerer Extraktion mit siedendem Aethanol zur

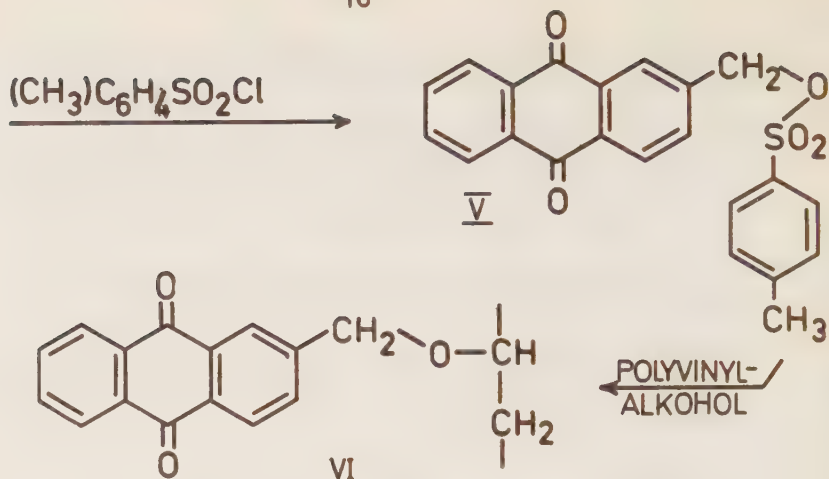


Abgabe niedrigmolekularer Bestandteile, insbesondere von Naphthochinon, an Wasser/Aethanol-Mischungen. Die Bestimmung des abgegebenen Naphthochinons erfolgte spektralphotometrisch bei 246-250 nm. Darüber hinaus ist die von DORFNER angegebene Redoxkapazität von 1,8 meq/g nicht sehr hoch.

2.1.1.4 Polyaether aus Polyvinylalkohol und alkylierendem Anthrachinonderivat.

Derartige Redoxite wurden zuerst von IZORET¹⁷ dargestellt. Die Synthese des von mir ausgesuchten Harzes nahm folgenden Verlauf:





FRIEDEL-CRAFTS-Azylierung von Toluol mit Phthalsäureanhydrid ergibt 2-Carboxy-4'-methyl-benzophenon (I), welches mit rauchender Schwefelsäure zu 2-Methyl-anthrachinon (II) kondensiert wird. Radikalische Seitenkettenschlorierung mit Sulfurylchlorid führt zu 2-Chlormethyl-anthrachinon (III), anschließende Hydrolyse durch ein Wasser/Dimethylsulfoxid-Gemisch zu 2-Hydroxymethyl-anthrachinon (IV). Umsetzung von IV mit p-Toluol-sulfochlorid in Pyridin ergibt das alkylierende Anthrachinonderivat V, welches in der Lage ist, Polyvinylalkohol in Dimethylsulfoxid zu alkylieren. Das Redoxpolymere VI wurde von mir aus folgenden Gründen ausgesucht:

1. Das Anthrachinon/Anthrahydrochinon-System hat ein niedriges Redoxnormalpotential.
2. Die kovalente Bindung der Redoxgruppe über eine Aetherbrücke ließ hohe chemische Beständigkeit erwarten.
3. Je nach Anzahl der freien Hydroxylgruppen der Polyvinylalkohol-Matrix sollten derartige Harze eine mehr oder minder ausgeprägte Hydrophilie zeigen, damit aber starke Quellbarkeit und hohes

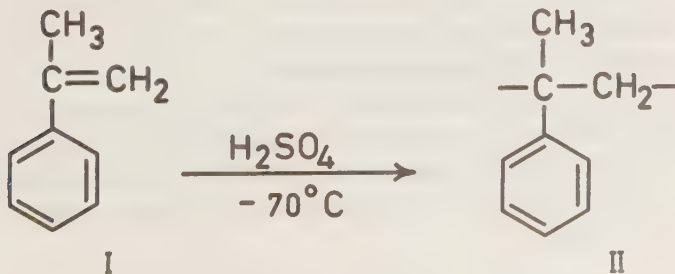
Reaktionsvermögen.

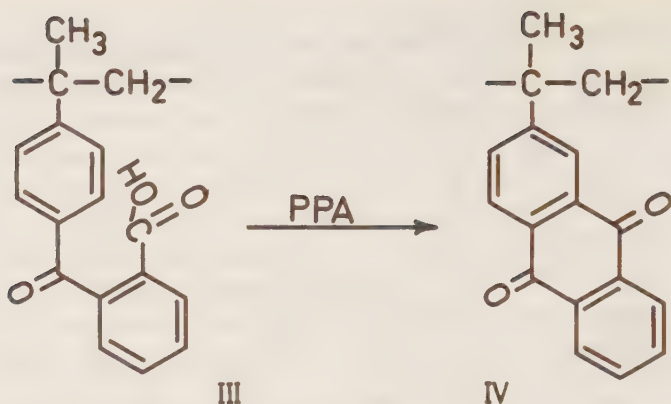
Das auf dem beschriebenen Wege hergestellte Harz erwies sich jedoch als für den Säulenbetrieb ungeeignet. Es fällt in Form eines braunen, hornartigen Materials an, welches auch nach längerer Extraktion mit Aethanol noch lösliche Bestandteile abgibt, außerdem hartnäckig Dimethylsulfoxid zurückhält. Das Harz quillt zu stark, und bei Säulenbetrieb kommt es leicht zur Verstopfung der Säule. Darauf hat das Konzentrationsverhältnis der eingesetzten Reaktionspartner kaum einen Einfluß.

2.1.1.5 Anthrachinon-Redoxharz aus Poly-(α -Methyl-styrol) und Phthalsäureanhydrid.

Während die FRIEDEL-CRAFTS-Azylierung von Polystyrol mit Hilfe von Acylchloriden einbasiger aliphatischer Carbonsäuren glatt verläuft, ist es bisher nicht gelungen, Polystyrol mit Phthalsäureanhydrid umzusetzen und durch anschließenden Ringschluß eine Anthrachinon-Synthese am Polymeren durchzuführen. Nimmt man dagegen Poly-(α -Methyl-styrol), so gelingt nach MANECKE und KOSSMEHL¹⁸ sowohl die Azylierung mit Phthalsäureanhydrid als auch die Kondensation.

Auch ein solches Harz ließ nach seinem strukturellen Aufbau eine große chemische Beständigkeit erwarten. Die von MANECKE beobachtete hohe Reaktionsgeschwindigkeit war eine weitere günstige Eigenschaft. Die Darstellung verläuft wie folgt:





α -Methyl-styrol (I) wird bei tiefen Temperaturen (-60° bis -70°C) kationisch polymerisiert¹⁹. Poly(α -Methyl-styrol) (II) wird mit Phthalsäureanhydrid in Chlorbenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid azyliert. Das so erhaltene Poly-(2-Carboxy-4'-isopropenyl-benzophenon) (III) kann mit Polyphosphorsäure ("sirupöse" Phosphorsäure mit einem Gehalt an P_2O_5 von 70 - 78%) unter Wasserabspaltung zu dem polymeren Anthrachinonderivat IV zyklisiert werden.

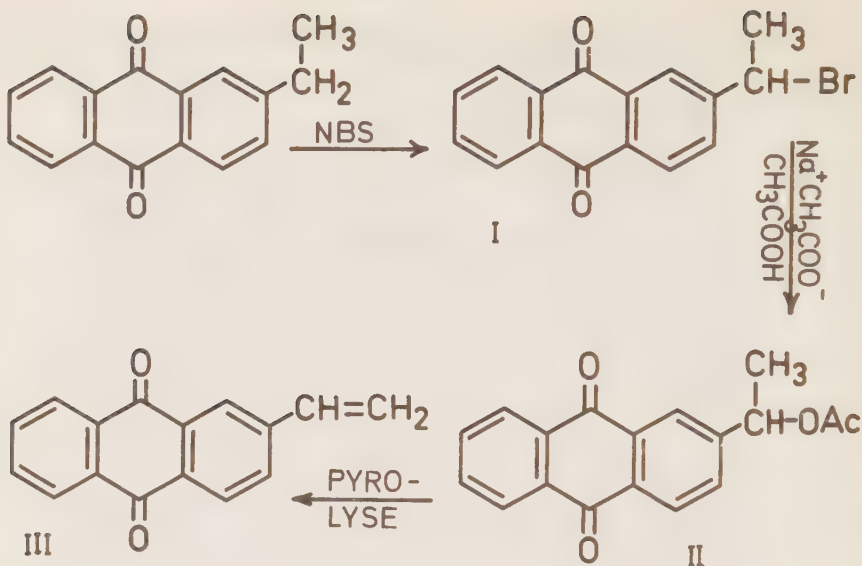
Während die Azylierung des Poly(α -Methyl-styrol) glatt verlief, konnte die Kondensation der entstandenen Ketocarbonsäure mit sirupöser Phosphorsäure nur mit sehr geringen Ausbeuten an Harz reproduziert werden, obwohl die Reaktionsbedingungen wie Konzentration des Kondensationsmittels Polyphosphorsäure und Reaktionstemperatur systematisch variiert wurden. Bei fast allen Kondensationsversuchen entstanden in Aethanol und Natronlauge weitgehend lösliche Produkte, die keinesfalls die erwünschten und in der Literatur beschriebenen Eigenschaften aufwiesen.

2.1.1.6/7 Redoxharze durch Polymerisation von 2-Vinyl- und 2-Isopropenyl-anthrachinon.

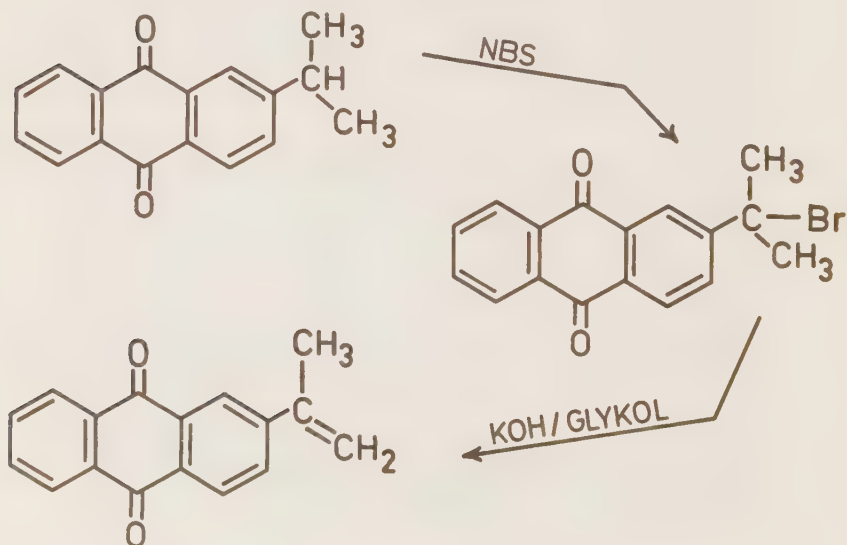
2.1.1.6 Poly-(2-Vinyl-anthrachinon).

Die nach meinen Erfahrungen brauchbarsten Anthrachinon-Redoxharze, die in ihren mechanischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften an die Qualität handelsüblicher Ionenaustauscher heranreichen, erhält man durch Polymerisation von 2-Vinyl- und 2-Isopropenyl-anthrachinon (sowie durch Copolymerisation). Das 2-Vinyl-anthrachinon wurde von verschiedenen Autoren dargestellt ^{20 - 22}. MANECKE und STORCK ²⁰ gelang die Darstellung des Monomeren in der für die Polymerisation erforderlichen hohen Reinheit bei hoher Ausbeute. Die Synthese geht aus von 2-Aethyl-anthrachinon, das nach WOHL-ZIEGLER mit N-Bromsuccinimid in der Seitenkette bromiert wird. Das dabei entstehende 2-(α -Brom-aethyl-)anthrachinon (I) ergibt bei der Umsetzung mit Natriumazetat in Eisessig das 2-(α -Acetoxy-aethyl-)anthrachinon (II). Dieser Ester liefert bei der Pyrolyse an einem technischen Tonerde-Kontakt bei 350° C das Monomere (III) in Ausbeuten von bis zu 83 %.

Das 2-Vinyl-anthrachinon polymerisiert leicht in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol etc. Aus diesem Grunde scheint mir die in der Literatur angegebene Reinigungsmethode der Umkristallisation des Rohmonomeren (Pyrolysat) aus Benzol weniger geeignet, da bereits in siedendem Lösungsmittel in merklichem Umfang Polymerisation eintritt. Ich habe durch Vacuumsublimation des Pyrolysats unter Ausschluß von Sauerstoff und Licht ein reineres Präparat als durch Umkristallisation erhalten. Dabei sind die Verluste an monomerem Produkt sehr gering, wenn man unterhalb des Schnelzpunktes sublimiert.

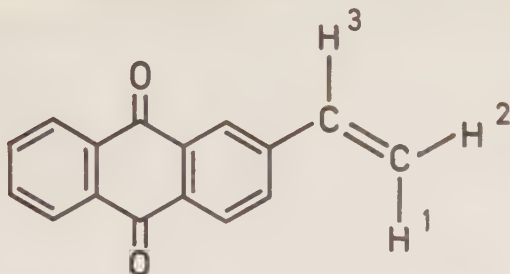


Synthese des 2-Vinyl-anthrachinon.



Synthese des 2-Isopropenyl-anthrachinon.

2.1.1.6.1 NMR-Spektrum des 2-Vinyl-anthrachinon!



Die Vinylgruppe gibt sich deutlich im NMR-Spektrum zu erkennen. Das 2-Vinyl-anthrachinon ergibt als monosubstituiertes Aethylen ein ABX-Spektrum. Das Proton 3 verursacht ein Quartett bei 6,5 ppm, die Konstante der olefinischen cis-Kopplung beträgt hier 11 Hz, die der trans-Kopplung 17,6 Hz. Dem Proton 1 ist ein Doppeldublett bei 5,65 ppm zuzuordnen ($J_{13} = 17,6$ Hz), die geminale Kopplungskonstante beträgt ca. 1 Hz. Proton 2 ergibt ebenfalls ein Doppeldublett, bei 5,16 ppm ($J_{23} = 11$ Hz, geminale Kopplungskonstante ca. 1 Hz). Die aromatischen Protonen des Anthrachinonsystems ergeben Multipletts bei 7,4 und 7,9 ppm, wobei auf Grund der Integrationskurve das Multiplett bei 7,4 ppm den Protonen des vinylsubstituierten Ringes zuzuordnen ist.

2.1.1.6.2 Polymerisationsversuche.

Die von MANECKE und STORCK ²⁰ beschriebenen, durch Polymerisation von 2-Vinyl-anthrachinon erhaltenen Reuoxharze sind- soweit sie durch thermische Polymerisation erhalten wurden - besonders gut geeignet für den Säulenbetrieb. Sie geben keine niedermolekularen Stoffe an Aethanol/Wasser-Mischungen ab.

2.1.1.7 Poly-(2-Isopropenyl-anthrachinon).

Ein weiteres Monomeres für die Darstellung von Redoxharzen ist das 2-Isopropenyl-anthrachinon. Harze aus diesem Monomeren sind Oxydationsmitteln gegenüber weniger empfindlich, da ihre Matrix keinen Wasserstoff mehr am benzyllischen Kohlenstoffatom enthält. Meine eigenen Arbeiten zur Synthese dieser Verbindung waren bereits beendet, als die Substanz von MANECKE und CREUTZBURG²³ einerseits sowie von ETIENNE, LE BERRE und BRUN²⁴ andererseits beschrieben wurde. Ähnlich wie die französischen Autoren kamen MANECKE und CREUTZBURG auf zwei Wegen zum 2-Isopropenyl-anthrachinon: 1. Katalytische Dehydrierung von 2-Isopropyl-anthrachinon; 2. Dehydrohalogenierung von 2-(α -Halogen-isopropyl-)anthrachinon mit Hilfe tertiärer Amine.

Meine eigene Darstellung des 2-Isopropenyl-anthrachinon nahm einen analogen Verlauf, ich führte die HBr-Abspaltung jedoch mit Kaliumhydroxid in Äthylenglykol durch.

2.1.1.7.1 NMR-Spektrum des 2-(α -Brom-isopropyl-)anthrachinon.

Strukturbeweisend ist das scharfe Singulett der Intensität 6 bei 2,26 ppm für die beiden Methylgruppen am quartären Kohlenstoffatom. Damit ist eine mehrfache Substitution oder eine Bromierung an anderer Stelle des Moleküls auszuschließen.

2.1.1.7.2 NMR-Spektrum des 2-Isopropenyl-anthrachinon.

Obwohl Schmelzpunkt und Polymerisationsverhalten des 2-Isopropenylanthrachinons mit den Angaben in der Literatur übereinstimmen, zeigt das NMR-Spektrum Verunreinigungen an.

Zuordnung: Methylgruppe 3 bei 2,28 ppm; olefinische Protonen (1 + 2) bei 5,36 und 5,64 ppm; 4 aromatische Protonen: Multiplett bei 8,3 ppm; 3 aromatische Protonen: Multiplett bei 7,8 ppm.

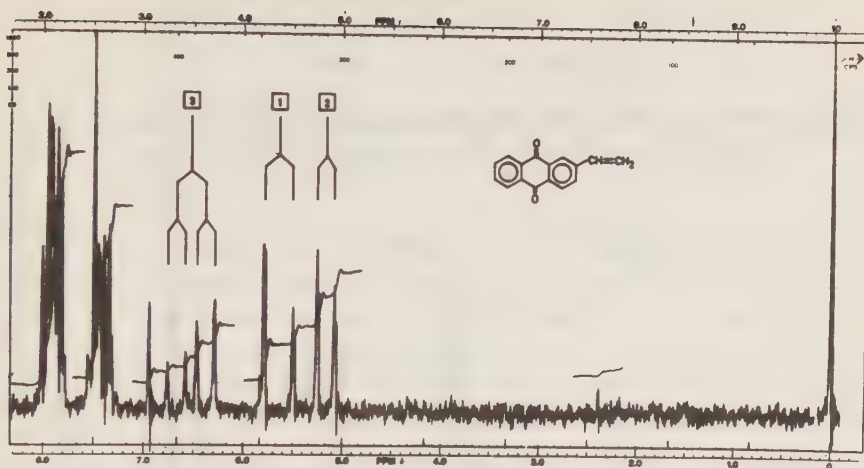


Abb. 1 NMR-Spektrum des 2-Vinyl-anthrachinon in Chloroform.

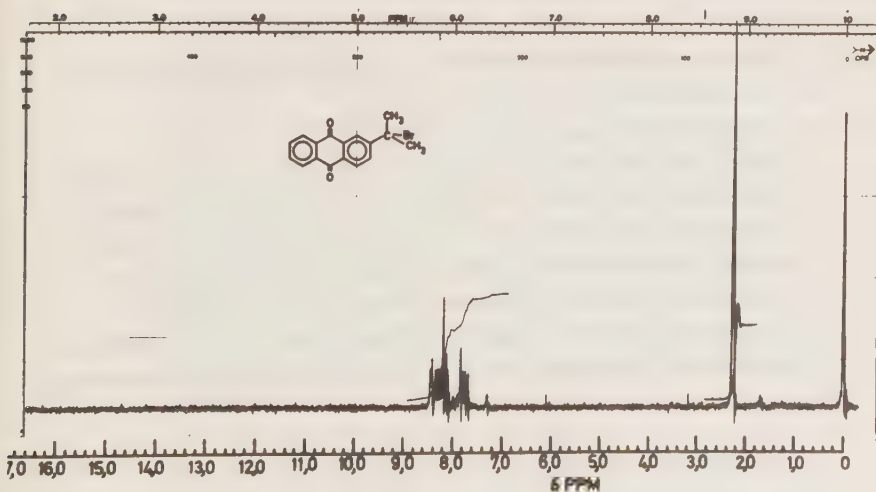


Abb 2 NMR-Spektrum des 2-(α -Brom-isopropyl-)-anthrachinon in Chloroform.

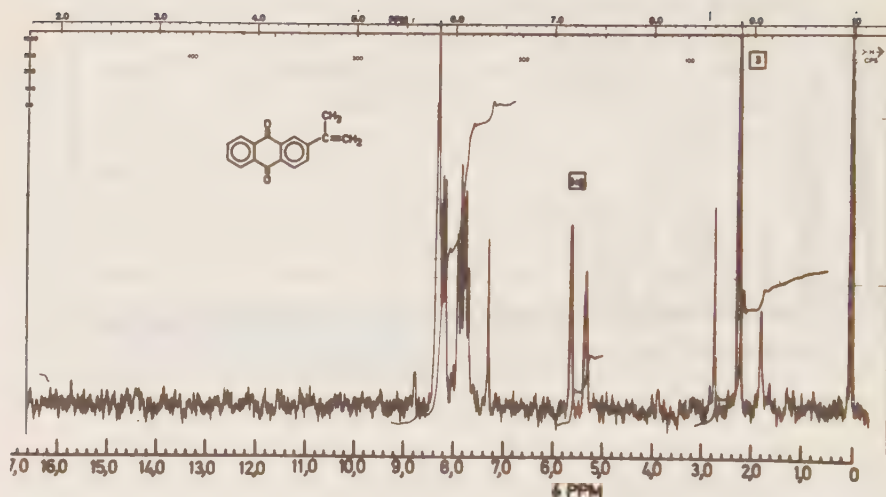


Abb.3 NMR-Spektrum des 2-Isopropenyl-anthrachinon in Chloroform.

2.1.1.7.3 Polymerisationsversuche.

Das 2-Isopropenyl-anthrachinon polymerisiert leicht radikalisch (z.B. in Benzol mit Azoisobuttersäuredinitril als Initiator). Die entstehenden Polymeren sind ockerfarben und durch Umfällen mit Hilfe von Methanol gereinigt worden. Wegen der besseren mechanischen Eigenschaften (Korngröße) sind Polymerisate aus der Schmelze günstiger für den Säulenbetrieb.

2.2 Systematische Untersuchungen über Möglichkeiten zur Darstellung polymerisierbarer Derivate des Benzo-, Naphtho- und Anthrachinons.

2.2.1 Synthetische Arbeiten mit dem Ziel der Darstellung von 6-Vinyl-naphthochinon-(1,4) und 2-Vinyl-naphthochinon-(1,4).

2.2.1.1 Versuche zur Darstellung von 6-Vinyl-naphthochinon-(1,4).

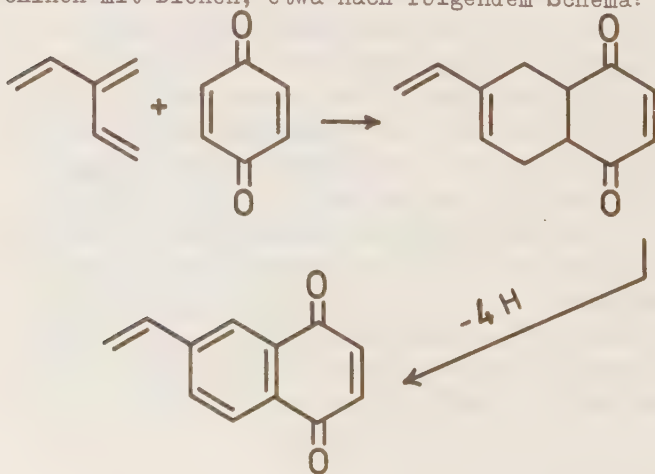
Während die grundlegenden Arbeiten über Redoxpolymere sich mit dem Benzochinonsystem befaßten und zahlreiche Arbeiten über Redoxharze auf der Grundlage polymerisierbarer Anthrachinonderivate erschienen sind, gibt es nur wenig Literatur über Naphthochinonderivate, die zur Darstellung von Redoxiten durch Polymerisation geeignet wären. Diese Arbeiten stammen von MANECKE ^{25 26}. In seiner ersten Veröffentlichung in dieser Reihe beschreibt MANECKE die Synthese des 2-Methyl-3-vinyl-naphthochinon-(1,4). In einer weiteren Arbeit geht es um die Darstellung von 2-Vinyl-naphthochinon und um Naphthochinone mit Vinylgruppe im nichtchinoiden Ring. Die Darstellung des Grundkörpers 2-Vinyl-naphthochinon gelang nicht, MANECKE konnte aber durch Dien-Synthese aus Hexatrien und 2,3-Dimethyl-benzochinon ein Addukt herstellen, welches bei der Oxydation mit Cr(VI) 2,3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinon-(1,4) ergab. Meine eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet nahmen teilweise einen anderen Ausgangspunkt. Da bekannt war, daß Anthrachinone mit Vinylgruppe in 1-Stellung schlecht polymerisieren, sollte nach einem Weg gesucht werden, Naphthochinone oder Naphthochinonderivate herzustellen, bei denen die Vinylgruppe nicht wie beim 1-Vinyl-anthrachinon in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe des chinoiden Systems liegt. Hierfür kommt beim nicht weiter substituierten Naphthochinon nur die

6-Stellung in Frage. Mittlerweile hat übrigens die erwähnte Arbeit von MANECKE gezeigt, daß das 2,3-Dimethyl-5-vinyl-naphthohydrochinondiazetat schlechtes Polymerisationsverhalten zeigt.

Ein im chinoiden Ring nicht substituiertes 6-Vinyl-naphthochinon ließ zwar auf Grund der beiden Wasserstoffatome an der "olefinischen" Doppelbindung keine große Beständigkeit erwarten, aber uns schien der Grundkörper von Interesse. Außerdem sollte es möglich sein, nach der evtl. ausgearbeiteten Synthese 2,3-disubstituierte Vinyl-naphthochinone darzustellen. Das Naphthochinon/Naphthohydrochinon-Redoxsystem besitzt überdies biologische Bedeutung.

Bei der Wahl des Syntheseweges schied eine klassische Methode der Darstellung von Naphthochinonen aus: Die Oxydation geeignet substituierter Naphthaline mit Chromsäure in Eisessig. Diese führt immer zu Naphthochinonen mit Substituenten im chinoiden Ring (s. Darstellung von 2-Aethyl-naphthochinon-(1,4) aus 2-Aethyl-naphthalin).

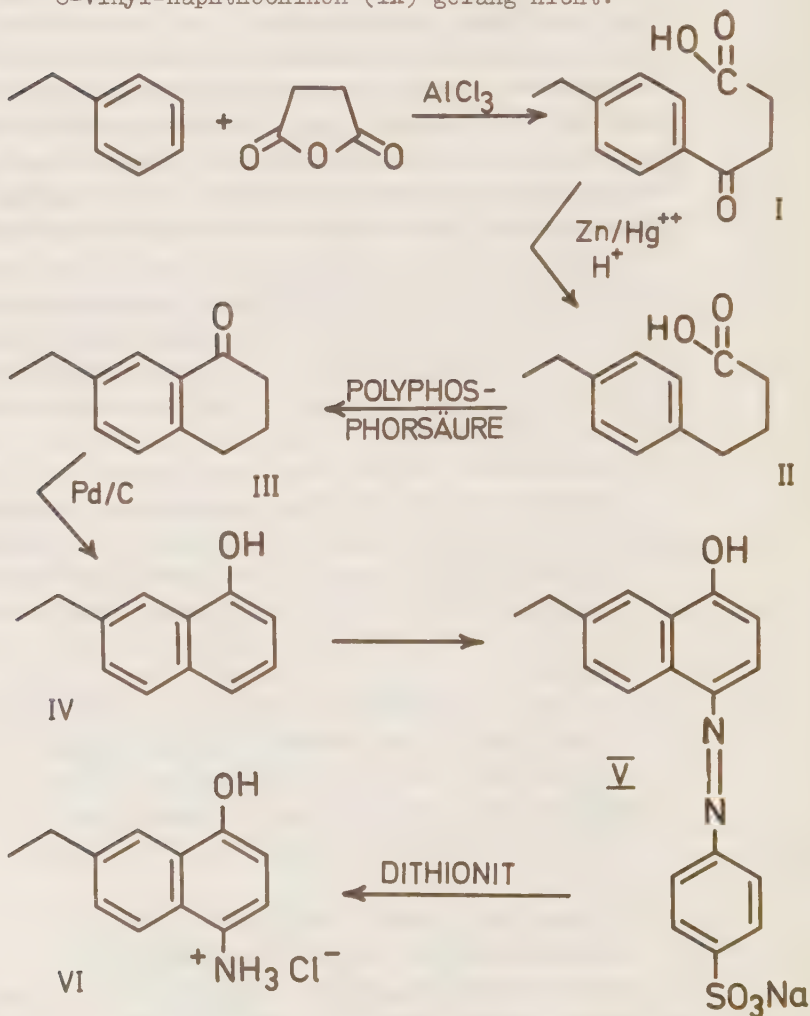
Die oben zitierte Arbeit von MANECKE enthält eine weitere Möglichkeit, zu Naphthochinonen zu kommen, und zwar über die DIELS-ALDER-Reaktion von Benzochinon mit Dienen, etwa nach folgendem Schema:

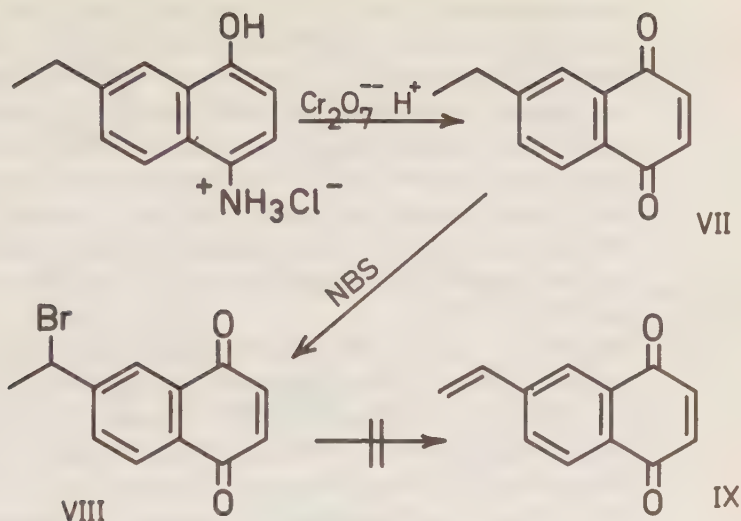


Schon DIELS und ALDER ²⁷ haben jedoch bei ihren Arbeiten in der hydroaromatischen Reihe festgestellt, daß die bei der Addition von Dienen an Benzochinon entstehenden Addukte bei Dehydrierungsversuchen tiefgreifende Veränderungen erfahren; aus diesem Grunde erschien mir dieser Weg als wenig erfolgversprechend, obwohl gerade er bei Verwendung eines geeigneten Diens (z.B. 2-Aethyl- oder gar 2-Vinylbutadien) formal besonders glatt zu den gewünschten 6-substituierten Naphthochinonen führen könnte. Ich entschied mich dafür, von Aethylbenzol auszugehen, es in p-Stellung zu azylieren (mit Bernsteinsäureanhydrid) und den zweiten Ring des Naphthochinonsystems durch eine Kondensationsreaktion zu bilden. Die Anwesenheit einer Sauerstoff-Funktion in dem neu gebildeten Ring ermöglicht dann die funktionelle Umwandlung in ein chinoides System. Die Synthese, die nicht bis zum Endprodukt führte (6-Vinyl-naphthochinon), sondern nur bis zu letzten Vorstufen, nahm im einzelnen diesen Verlauf:

1. Aethylbenzol wird in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Bernsteinsäureanhydrid azyliert.
2. Die bei der Azylierung entstandene 3-(4'-Aethylbenzoyl-)propionsäure (I) wird nach CLEMMENSEN mit amalgamiertem Zink in salzsaurer wässriger Lösung zu 3-(4'-Aethyl-phenyl-)buttersäure (II) reduziert.
3. Zyklisierende Kondensation der nach 2 gebildeten substituierten Buttersäure mit Hilfe von Polyphosphorsäure führt zum 7-Aethyl-tetralon-(1) (III).
4. Katalytische Dehydrierung von 7-Aethyl-tetralon-(1) mittels Palladium-Aktivkohle ergibt 7-Aethyl-naphthol-(1) (IV).
5. Kupplung des 7-Aethyl-naphthol-(1) mit diazotierter Sulfanilsäure zum Azofarbstoff V.
6. Reduktive Spaltung des Azofarbstoffs V mit Natriumdithionit ergibt 7-Aethyl-4-amino-naphthol-(1) (VI).

7. Das Aminonaphthol VI wird mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung zum 6-Aethyl-naphthochinon (VII) oxydiert.
8. Bromierung von VII mit N-Bromsuccinimid führt zum 6-(α -Brom-äthyl-)naphthochinon (VIII).
9. Die versuchte Dehydrobromierung von VIII zum 6-Vinyl-naphthochinon (IX) gelang nicht.





2.2.1.1.1 Azylierung von Aethylbenzol mit Bernsteinsäureanhydrid:
3-(4'-Aethyl-benzoyl-)propionsäure.

Aethylbenzol läßt sich nach den Angaben der Literatur²⁸ auch in Gegenwart eines großen "Überschusses an Benzol unter FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen mit Bernsteinsäureanhydrid azylieren. Die gewonnenen Azylierungsprodukte sind aber dann nach meinen Erfahrungen mit denen des Benzols verunreinigt. Ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für diese Reaktion stellt jedoch Chlorbenzol dar. Das entstehende Azylierungsprodukt ist dann einheitlich und reiner als bei Verwendung von Nitrobenzol. Man kann bei der Azylierung auch den Aromaten im "Überschuß nehmen.

2.2.1.1.2 CLEMMENSEN-Reduktion: 4-(4'-Aethyl-phenyl-)buttersäure.

Die Reduktion der Ketocarbonsäure 2.2.1.1.1 erfolgte nach einer von MARTIN²⁹ modifizierten CLEMMENSEN-Methode. 4-(4'-Aethyl-phenyl-)buttersäure wurde bereits von KROLLPFEIFFER und SCHÄFER³⁰ beschrieben.

2.2.1.1.3 Intramolekulare Azylierung: 7-Aethyl-tetralon-(1).

Erste Schwierigkeiten ergaben sich bei der vorgesehenen

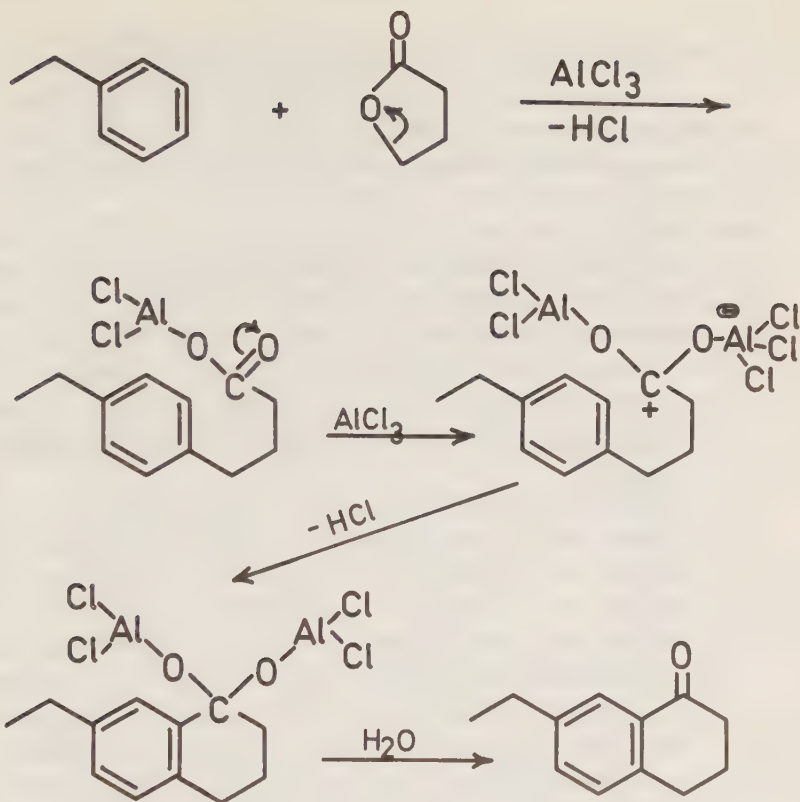
Ringschlußreaktion. LEVY ³¹ stellte das 7-Aethyl-tetralon-(1) über das Säurechlorid der 4-(4'-Aethyl-phenyl-)buttersäure und seine anschließende Zyklisierung mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Petroläther dar. Diese Methode erwies sich als wenig geeignet, da das Säurechlorid sich bei der Vacuumdestillation ziemlich rasch zersetzte und die Ausbeuten daher zu schlecht wurden. Die intramolekulare Azylierung des Säurechlorids verläuft mit Ausbeuten um 70%.

Aus diesem Grunde wurde nach einer anderen Möglichkeit gesucht, die 4-(4'-Aethyl-phenyl-)buttersäure zu zyklisieren. SNYDER und WEBER ³² sowie KOO ³³ haben die Verwendung von sirupäser Phosphorsäure ("Polyphosphorsäure") zur dehydratisierenden Zyklisierung von 4-Phenyl-buttersäure untersucht. In Anlehnung an die von ihnen gefundenen Ergebnisse konnte 4-(4'-Aethyl-phenyl-)buttersäure mit hohen Ausbeuten zu 7-Aethyl-tetralon-(1) zyklisiert werden.

2.2.1.1.4 Einschritt-Synthese des 7-Aethyl-tetralon-(1).

Zur eventuellen Abkürzung des vielstufigen Verfahrens wurde außerdem versucht, das erforderliche 7-Aethyl-tetralon-(1) in einer Einschritt-Reaktion zu erreichen. Als Kondensationspartner bei FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen kommen nach neueren Ergebnissen von TRUCE und OLSON ³⁴ auch Lactone in Frage. So gelang den Autoren die Darstellung von Tetralon-(1) aus Butyrolacton und Benzol unter Verwendung von 2,5 Mol Aluminiumchlorid pro Mol Lacton mit einer Ausbeute von 66%. Wurde weniger Aluminiumchlorid verwendet, so entstand neben wenig Tetralon hauptsächlich 4-Phenyl-buttersäure.

Umsetzung von Aethylbenzol mit Butyrolacton sollte nun 7-Aethyl-tetralon-(1) ergeben. Die Reaktion nimmt nach TRUCE und OLSON folgenden Verlauf:



Nach dieser Methode konnte in 30%iger Ausbeute das 7-Aethyltetralon dargestellt werden. Die dazu erforderlichen großen Mengen des katalytisch vielseitig wirkenden Aluminiumchlorids, die relativ hohen Reaktionstemperaturen von 110-130°C und die lange Reaktionszeit begünstigen allerdings die Bildung von Nebenprodukten, so daß das auf diesem Wege hergestellte 7-Aethyltetralon einer sorgfältigen Rektifikation im Vacuum bedarf. Die gaschromatographische Untersuchung einer ohne Kolonne destillierten Fraktion zeigte das Vorhandensein nicht unbedeutender Mengen eines nicht näher charakterisierten Nebenprodukts an (Träger Chromosorb G, stat. Phase Silicon rubber - Se 30, 130-140°C, injection point 390°C).

Durch Vergleich des 2,4-Dinitrophenylhydrazons mit einer authentischen Probe (2.2.1.1.3) sowie durch katalytische Dehydrierung zum 7-Aethyl-naphthol wurde die Identität des Azylierungsproduktes gesichert.

Weicht man von der ermittelten Vorschrift (s. exp. Teil) ab, so erhält man entweder überwiegend teerige Produkte (zulange Reaktionszeiten und/oder zu hohe Reaktionstemperatur), oder man bekommt Gemische von 4-(4'-Aethyl-phenyl-)buttersäure und 7-Aethyl-tetralon-(1), die sich allerdings leicht trennen lassen.

2.2.1.1.5 Dehydrierung von 7-Aethyl-tetralon-(1) mit grauem Selen.

Die von LEVY ⁵¹ beschriebene Dehydrierung des 7-Aethyl-tetralon-(1) mit grauem Selen erwies sich als außerordentlich langwierige Methode, die bei geringer Ausbeute nur zu einem unreinen 7-Aethyl-naphthol-(1) führt. Die lange Reaktionsdauer von 20-24 Std. und die Reaktionstemperatur von 300-325° C mag dies erklären. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kompliziert sich durch die Entstehung von Selenverbindungen bei der Dehydrierung. Diese Nebenprodukte sind ungewöhnlich schwierig abzutrennen. So wurde nach einem anderen Weg gesucht, das 7-Aethyl-naphthol-(1) zu erreichen.

2.2.1.1.6 Bromierung von 7-Aethyl-tetralon-(1): 2-Brom-7-aethyl-tetralon-(1).

In Anlehnung an KROLLPFEIFFER und SCHAFER ⁵⁰ wurde 7-Aethyl-tetralon-(1) mit Brom in Schwefelkohlenstoff zu dem 2-Brom-7-aethyl-tetralon-(1) umgesetzt:

2.2.1.1.7 7-Aethyl-naphthol-(1) durch Dehydrobromierung von 2-Brom-7-aethyl-tetralon-(1).

Die Dehydrobromierung des α -Brom-Ketons gelang mit N,N-Diaethylanilin durch einstündiges Erhitzen unter Rückfluß. Auch bei dieser Reaktion sind die Ausbeuten an Naphthol gering, und die Reaktionsprodukte sind unreinigt.

2.2.1.1.8 Katalytische Dehydrierung von 7-Aethyl-tetralon-(1)
zu 7-Aethyl-naphthol-(1).

Die Grundlagen der katalytischen Dehydrierung von Alkoholen und Ketonen der Hydronaphthalinreihe wurden vor allem von LINSTEAD ³⁵ und RUZICKA ³⁶ erarbeitet. Dabei kommt es besonders darauf an, die als Nebenreaktion immer auftretende Eliminierung des Sauerstoffs auf ein Mindestmaß herabzusetzen. Je weiter die zu dehydrierende Substanz vom aromatischen Zustand entfernt ist, umso größer ist die Gefahr des Sauerstoffverlusts. Das 7-Aethyl-tetralon gibt beim Übergang in das Naphthol 2 Wasserstoffatome ab. Bei Verwendung von Palladium auf Aktivkohle (30% Palladium, hergestellt nach der Vorschrift von ZELINSKY und TUROWA-POLLAK ³⁷) konnte das 7-Aethyl-naphthol in hoher Reinheit und in wechselnden Ausbeuten erhalten werden. Die Ausbeute hing wesentlich von der Reaktionstemperatur ab (hohe Temperaturen begünstigen den Sauerstoffverlust durch Dehydratisierung), sowie eigenartigerweise vom Alter des Katalysators. Der Katalysator kann etwa 5-6 Mal verwendet werden, sofern er nach beendeter Reaktion erschöpfend mit absolutem Aether extrahiert wird. Bei der ersten und zweiten Verwendung des Katalysators lagen die Ausbeuten an 7-Aethyl-naphthol-(1) zwischen 23 und 29 % d.Th. Bei der dritten Verwendung stieg die Ausbeute auf 48 %. Wurde der Katalysator ein viertes Mal verwendet, sank die Ausbeute wieder, um schließlich beim 5. und 6. Mal unter 23% abzusinken. Bei allen Ansätzen lag die Reaktionstemperatur zwischen 300 und 325° C. Bei der ersten und zweiten Verwendung des Katalysators bildete sich in größerem Umfang 2-Aethyl-naphthalin, welches leicht abgetrennt werden kann, da es im aufsitzenen Luftkühler auskristallisiert. Es wurde als Pikrat sowie durch Oxydation zum 2-Aethyl-naphthochinon identifiziert.

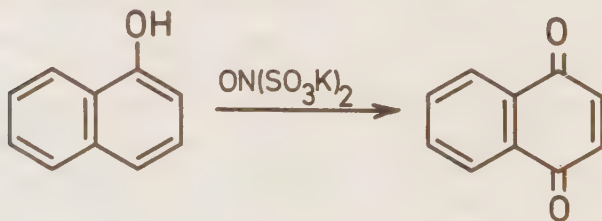
Offensichtlich ist also der frische Katalysator zu aktiv und neigt in verstärktem Maß zur Bildung von Naphthalin, also zur Dehydratisierung des Tetralons. Bei der Dehydrierung muß vor allem auf ein gleichmäßiges Sieden der Reaktionsmischung geachtet werden, da sonst nur spärlicher Umsatz des Tetralons erfolgt. Wahrscheinlich liegt das an der von LINSTeAD beobachteten Reversibilität des Dehydrierungsvorganges "in der Ruhe". Eine Verwendung von Verdünnern wie p-Cymol, die in der Literatur vorgeschlagen wurde, hat sich beim 7-Aethyl-tetralon als nicht vorteilhaft erwiesen gegenüber Dehydrierungsansätzen mit unvermischem Ausgangsprodukt.

Die katalytische Dehydrierung des 7-Aethyl-tetralon ermöglichte die Herstellung größerer Mengen des für die Weiterverarbeitung erforderlichen 7-Aethyl-naphthol.

2.2.1.1.9

Versuche zur Oxydation von 7-Aethyl-naphthol-(1) mit Kalium-nitroso-disulfonat zu 6-Aethyl-naphthochinon.

TEUBER und GÖTZ³⁸ haben die Umsetzung von Naphtholen mit Kaliumnitrosodisulfonat untersucht. Aus Naphthol-(1) stellten sie Naphthochinon-(1,4) dar:



In Anlehnung an diese Arbeiten wurde nun versucht, das 7-Aethyl-naphthol zum Chinon zu oxydieren. Alle Versuche in dieser Hinsicht scheiterten aber an der ungewöhnlich geringen Wasserlöslichkeit des 7-Aethyl-naphthol. Es wurde zwar in methanolisch- bzw. aethanolisch-wässrigen Lösungen gearbeitet, jedoch mußte

zur Erreichung einer ausreichenden Naphtholkonzentration die Konzentration des Alkohols soweit erhöht werden, daß stets Dimerisierung des eingesetzten Kaliumnitrosodisulfonats eintrat und das Oxydationsmittel auskristallisierte. Auch der pH-Wert der verwendeten Pufferlösungen hatte keinen nennenswerten Einfluß auf die Löslichkeit des 7-Aethyl-naphthol. Offensichtlich hat die Aethylgruppe eine beträchtliche Erhöhung des lipophilen Charakters zur Folge, denn Naphthol-(1) ist verhältnismäßig gut wasserlöslich.

Es wurde versucht, durch Verwendung von gegenüber Oxydationsmitteln relativ unempfindlichen Lösungsvermittlern zum Ziel zu kommen. Bei Einsatz von Polyoxyaethylensorbitanmonooleat (Tween 80) konnte 6-Aethyl-naphthochinon-(1,4) erhalten werden. In Gegenwart des Lösungsvermittlers ist das 7-Aethyl-naphthol-(1) gut in Methanol-Wasser-Mischungen löslich und reagiert innerhalb von Sekunden mit dem Oxydationsmittel. Die Abtrennung des Chinons aus dem Reaktionsgemisch bereitet aber große Schwierigkeiten, denn beim Ausschütteln mit allen Lösungsmitteln bilden sich unangenehme Emulsionen. Geeignet ist die Perforation der Reaktionsmischung mit Aether oder Methylenchlorid. Das eingeengte Perforat läßt sich an Kieselgel säulenchromatographisch auftrennen. Man erhält das Chinon allerdings nicht rein, sondern mit Spuren Lösungsvermittler verunreinigt. Eine bessere Abtrennung erreicht man durch Wasserdampfdestillation und Vacuumsublimation des aus dem Destillat ausgeschüttelten Rohprodukts.

Diese umständliche und zeitraubende Methode ist nicht für präparative Zwecke geeignet.

2.2.1.1.10 Kupplung von 7-Aethyl-naphthol-(1) mit diazotierter Sulfanilsäure.

Da die direkte Oxydation des 7-Aethyl-naphthol mit Kaliumnitrosodisulfonat präparativ nicht gangbar ist, wurde auf eine von FIESER³⁹ entwickelte Methode

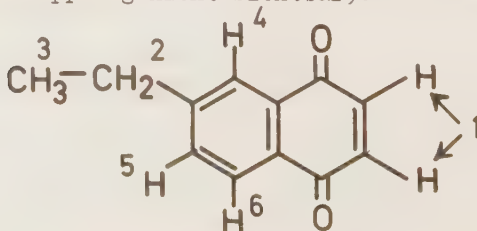
zurückgegriffen, nach der Naphthochinone durch Oxydation entsprechender Aminonaphthole zugänglich sind, die wiederum durch Azokupplung des Naphthols und reduktive Spaltung der entstehenden Azofarbstoffe erhalten werden können. Bei der Azokupplung und der anschließenden Reduktion mit Natriumdithionit entstanden im Falle des 7-Aethyl-naphthol-(1) größere Mengen Nebenprodukte, so daß die Ausbeute 40% nicht übersteigt.

2.2.1.1.11 6-Aethyl-naphthochinon-(1,4).

Oxydation des nach 2.2.1.1.10 entstandenen Aminonaphthols führte zum 6-Aethyl-naphthochinon. Bei der mit Natriumdichromat in schwefelsaurer Lösung durchgeführten Oxydation entstehen bis zu 40% aetherunlöslicher Nebenprodukte, die nicht weiter untersucht wurden.

2.2.1.1.12 NMR-Spektrum des 6-Aethyl-naphthochinon-(1,4).

Das NMR-Spektrum des 6-Aethyl-naphthochinon ist strukturbeweisend. Die Aethylgruppe ist als Kombination eines Triplets bei 1,31 ppm mit einem Quartett bei 2,78 ppm zu sehen ($J = 7,5$ Hz). Die zwei olefinischen Protonen des chinoiden Systems (1) ergeben ein scharfes Singulett der Intensität 2 bei 6,83 ppm. Das aromatische Proton 4 erscheint bei 7,74 ppm als Doppeldublett ($J_{\text{meta}} = 2$ Hz, $J_{\text{para}} = 0,4$ Hz). Proton 5 ergibt ebenfalls ein Doppeldublett, bei 7,42 ppm, wobei die ortho-Kopplung 7,5 und die meta-Kopplung 2 Hz beträgt. Proton 6 schließlich verursacht ein Dublett bei 7,86 ppm ($J_{\text{ortho}} = 7,5$ Hz, para-Kopplung nicht sichtbar).



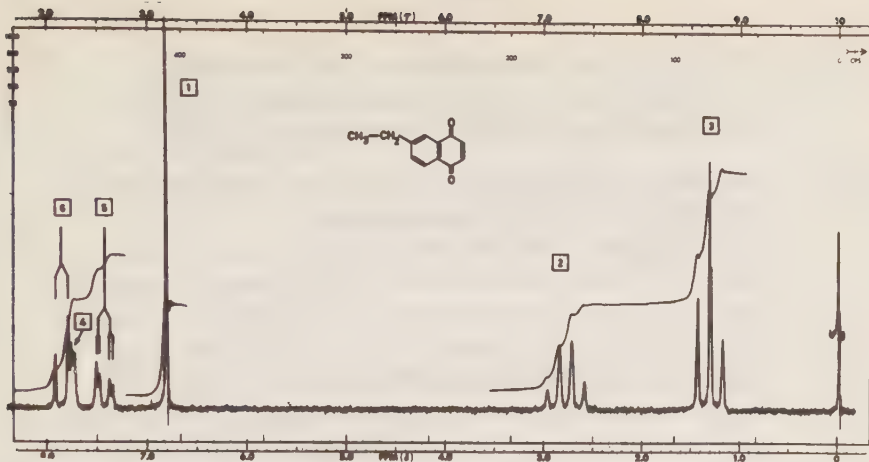


Abb. 4 NMR-Spektrum des 6-Aethyl-naphthochinon-(1,4) in CCl_4

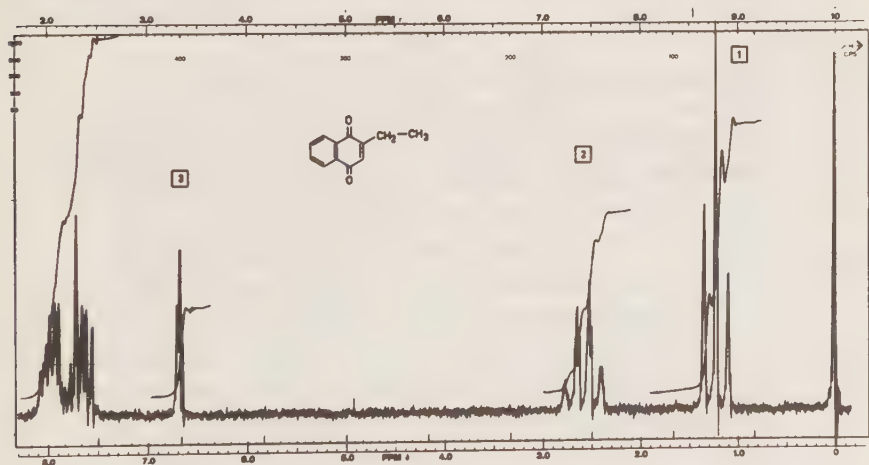


Abb. 4 a NMR-Spektrum des 2-Aethyl-naphthochinon-(1,4) in CCl_4

2.2.1.1.13 Bromierung von 6-Aethyl-naphthochinon-(1,4).

Die Bromierung von 6-Aethyl-naphthochinon führt zu einem sehr instabilen Produkt, das nicht dehydrobromiert werden konnte. Versuche, das Produkt in

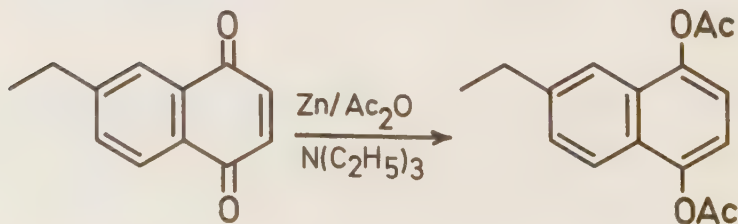
den stabileren Essigsäureester zu verwandeln, scheiterten. Auch Dehydrobromierungsversuche mit tertiären Aminen blieben ohne Erfolg.

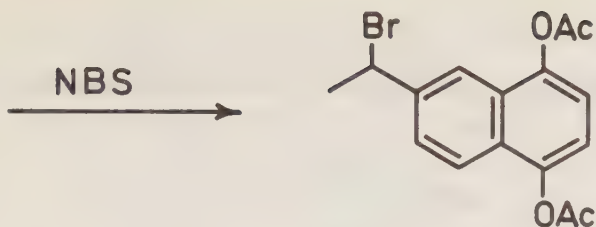
2.2.1.1.14 Reduktive Azetylierung von 6-Aethyl-naphthochinon:
6-Aethyl-1,4-diacetoxy-naphthalin.

Da auf diesem Wege das Vinyl-naphthochinon nicht erhältlich war, wurde ein weiterer Umweg eingeschlagen: 6-Aethyl-naphthochinon wurde nach einer Methode von FIESER⁴⁰ mit Zinkstaub und Acetanhydrid in Gegenwart von Triäthylamin reduktiv acetyliert, um zu einem stabileren Naphthochinonderivat zu kommen (da offensichtlich die geringe Stabilität des 6-(α -Brom-aethyl)-naphthochinon auf dessen Doppel-natur als Naphthochinon und als "Benzylbromid" zurück-zuführen ist.

2.2.1.1.15 6-(α -Bromäthyl-)-1,4-diacetoxy-naphthalin.

Das nach 2.2.1.1.14 erhaltene 6-Aethyl-1,4-diacetoxy-naphthalin läßt sich leicht mit N-Bromsuccinimid bromieren. Bei Verwendung von Azoisobuttersäureäthyl-nitril als Initiator reagiert es innerhalb von 30 Minuten quantitativ. Man erhält eine relativ stabile, gut kristallisierende Verbindung. Bei höheren Temperaturen (oberhalb 100°C) jedoch sowie bei längerer Aufbewahrung zersetzt sich das 6-(α -Brom-aethyl-)-1,4-diacetoxy-naphthalin unter starker Verfärbung sowie Abspaltung von Bromwasserstoff. In

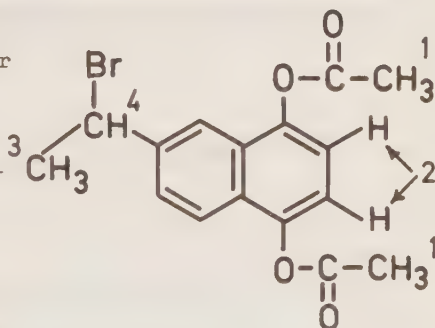




wässrigem Aethanol oder Aceton reagiert es fast augenblicklich mit Silbernitrat unter Bildung von Silberbromid.

2.1.1.16 NMR-Spektrum des 6-(α -Brom-aethyl)-1,4-diacetoxy-naphthalin.

Eindeutige Informationen hinsichtlich der Struktur von 2.2.1.1.15 erhält man durch das NMR-Spektrum. Die Methylgruppen der Azetatfunktionen erscheinen als Singulett der Intensität 6 bei 2,38 ppm. Die beiden äquivalenten aromatischen



Protonen 2 ergeben ein weiteres Singulett der Intensität 2 bei 7,2 ppm. Das Dublett bei 2,05 ppm ist den Protonen der Methylgruppe der Seitenkette zuzuordnen (3). das Integral entspricht 3 Protonen. Schließlich erscheint das "benzyllische" Proton 4 als Quartett bei 5,26 ppm. Die chemische Verschiebung für ein "normales" benzyllisches Methinproton beträgt 3,0 ppm. Durch den gleichzeitig gebundenen Halogensubstituenten wird also der Betrag der chemischen Verschiebung fast verdoppelt. Bei 7,7 ppm tritt ein nicht weiter aufgelöstes Multiplett auf, daß den restlichen drei aromatischen Protonen entspricht.

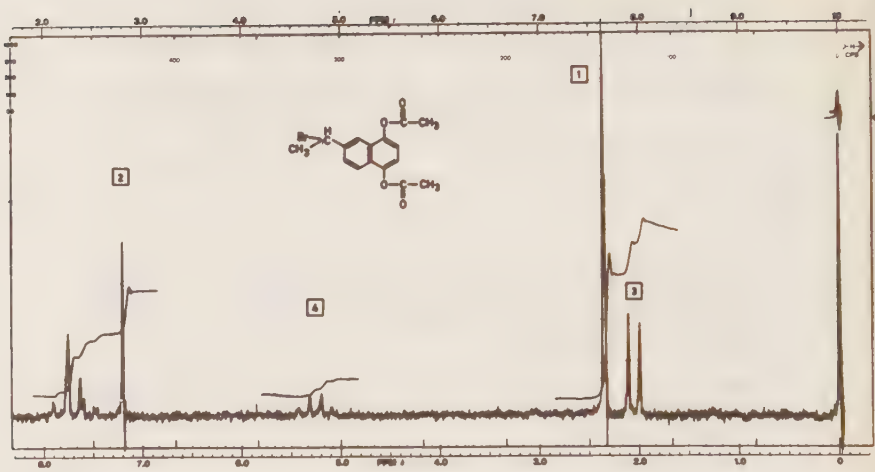


Abb. 5 NMR-Spektrum von 2.2.1.1.15 in CCl_4 .

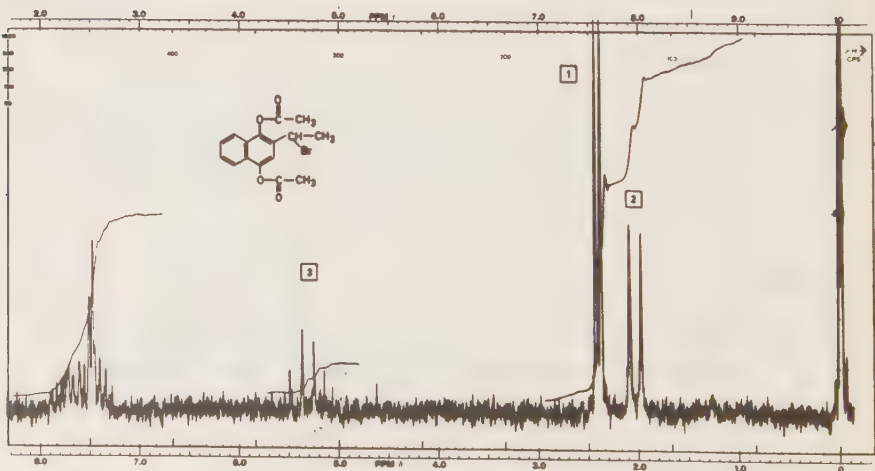


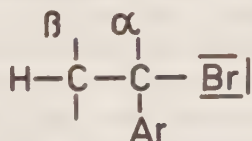
Abb. 6 NMR-Spektrum von 2.2.1.2.5 in CCl_4 .

2.2.1.1.17 Dehydrobromierungsversuche mit 6-(α -Brom-aethyl-)-1,4-diacetoxy-naphthalin.

Vorgesehen war, durch Dehydrobromierung von 6-(α -Brom-aethyl-)-1,4-diacetoxy-naphthalin zum 6-Vinyl-1,4-diacetoxy-naphthalin zu kommen und dieses dann nach Abspaltung der Azetatschutzgruppen zum Chinon zu oxydieren bzw. zunächst die Polymerisation des Monomeren durchzuführen und die Abspaltung der Schutzgruppen am Polymeren vorzunehmen.

Da das bromierte Diazetat so rasch mit Silbernitrat reagiert, wurde zunächst versucht, die Dehydrobromierung auf diesem Wege zu erreichen. Es war zu erwarten, daß die Verbindung überwiegend nach einem E_1 -Mechanismus reagieren würde. Folgende Faktoren begünstigen einen solchen Mechanismus:

1. Der α -Kohlenstoff ist sekundär:



2. Der α -Kohlenstoff trägt einen aromatischen Rest, der ein primär entstehendes Carboniumion durch Mesomerie stabilisiert.
3. Verwendung von polaren Lösungsmitteln bei der Dehydrobromierung.

Um bei der HBr-Abspaltung eine Möglichkeit der Kontrolle zu haben, wurde nach einem Fließmittel für die Dünnschichtchromatographie gesucht, das für das bromierte Diacetat brauchbare und reproduzierbare R_f -Werte liefert. Die Lösungsmittelkombination Petroläther/Toluol/Aceton (100:20:20) erwies sich als hervorragend geeignet für die DC mit Kieselgel GF 254. Es wurden bei guter Trennung von Begleitsubstanzen mittelgroße R_f -Werte erhalten. 2.2.1.1.15 reagierte in Äthanol, Aceton und Dimethylsulfoxid rasch und quantitativ mit Silbernitrat (der quantitative Umsatz

wurde durch gravimetrische Bestimmung des ausgefallenen Silberbromids gesichert. Wahrscheinlich handelt es sich aber weniger um eine Abspaltung von Bromwasserstoff als um eine Umesterung des Alkylbromids zu dem entsprechenden Salpetersäureester (nucleophile Substitution), in dem mit Wasser verdünnten Reaktionsgemisch konnte keine freie Salpetersäure nachgewiesen werden. Bei Verwendung von Aethanol als Lösungsmittel traten im Chromatogramm zwei, bei Verwendung von Aceton drei Reaktionsprodukte auf. Verwendet man zur Dehydrobromierung frisch hergestelltes Silberoxid⁴¹, so ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Reaktion wurde mit einem großen Überschuß an Silberoxid durchgeführt (20stdg. Schütteln bei Raumtemperatur). Auf dem Dünnschichtchromatogramm zeigte sich hauptsächlich Ausgangsprodukt. Daneben waren in der Reaktionsmischung zwei neu gebildete Substanzen enthalten (evtl. 6-Vinyl-1,4-diacetoxy-naphthalin sowie durch Reaktionswasser hydrolysiertes Ausgangsprodukt). Nochmaliges Schütteln über 20 Stunden ergab keine wesentliche Änderung. Ähnliche Erfahrungen wurden mit Silberazetat in trockenem Benzol gemacht.

Das bromierte Diazetat neigt offensichtlich stark zur Ausbildung eines Carboniumions (Abspaltung von Bromid), die Stabilisierung des Carboniumions verläuft jedoch je nach Anwesenheit nucleophiler Partner unübersichtlich.

Nach den Versuchen mit Silberverbindungen wurde die Verwendbarkeit tertiärer Amine bei der Dehydrobromierung von 2.2.1.1.15 untersucht. Dabei zeigte es sich, daß die eingesetzten Amine zwar in der Lage waren, die Dehydrobromierung zu bewirken. Infolge der für die Abspaltungsversuche erforderlichen langen Reaktionszeiten (bis zu 30 Std.) kam es jedoch zu Nebenreaktionen, die zu uneinheitlichen, nicht auftrennbaren Reaktionsprodukten führten. Am wenigsten zu Nebenreaktionen kommt es bei Verwendung von reinstem Triäthylamin.

Allerdings sind gerade dann die Reaktionszeiten besonders lang, so daß die evtl. entstandene Vinylverbindung wahrscheinlich bereits weiterreagierte. Bei den Versuchen mit Triäthylamin konnte das bei der Abspaltung entstandene Triäthylammoniumbromid in stöchiometrischer Menge abgetrennt und identifiziert werden. Wurde das Reaktionsprodukt nach Abtrennung des überschüssigenamins untersucht, so zeigte Bandenbildung die Anwesenheit vieler verschiedener Reaktionsprodukte an, was vielleicht auf teilweise Polymerisation der gebildeten Vinylverbindung schließen läßt.

Nicht quantitative Umsetzung wurde bei Verwendung von tert. Butylamin und Pyridin beobachtet.

Die erwähnten Nebenreaktionen machten sich bei Colloidin, Chinolin und Diäthylanilin noch stärker bemerkbar.

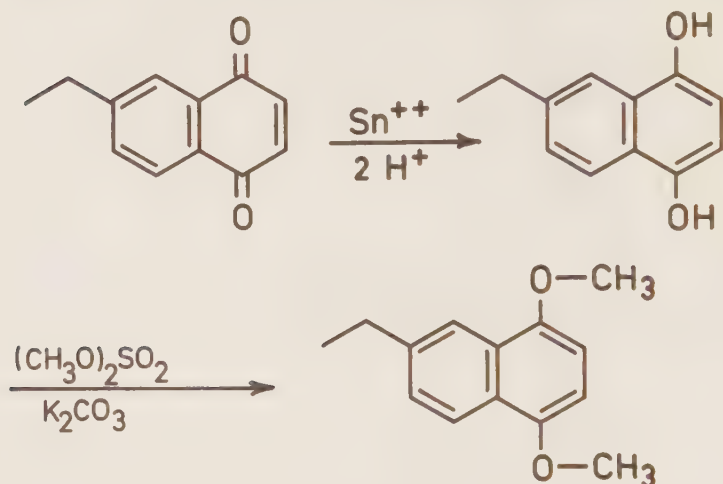
Bei tertiären Aminen als Dehydrobromierungsmitteln ist die Basizität des Stickstoffs also offensichtlich nicht ausreichend hoch, um durch Abspaltung eines Protons in β -Stellung den Substituenten $-\text{Br}$ als Anion aus derartigen Molekülen zu verdrängen. Stärkere Basen vom Typ Alkoholat sind andererseits bei diesen Verbindungen nicht anwendbar, da sie die Estergruppen im Molekül angreifen. So führt die Zugabe von absolut ätherischen Alkoholatlösungen zu 2.2.1.1.15 zur Zersetzung der Substanz innerhalb kurzer Zeit. Selbst das sterisch anspruchsvolle tert.-Butylat macht da keine Ausnahme.

Es wurde weiterhin versucht, die Dehydrobromierung mit Hilfe eines stark basischen Ionenaustauschers zu erreichen. Auch hier kam es aber zur Zersetzung, wobei ein großer Teil des Ausgangsprodukts irreversibel an den Ionenaustauscher adsorbiert wurde.

2.2.1.1.18 6-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin.

Nachdem auch auf dem Umweg über das bromierte Naphthohydrochinondiazetat das 6-Vinyl-Naphthochinon nicht

erreichbar war (oder eines seiner Derivate), wurde versucht, die Dehydrobromierung durch stabilere Schutzgruppen im Molekül zu ermöglichen. Nur dann war die Verwendung stärkerer Basen wie Alkoholat möglich. Es wurde das 6-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin dargestellt, welches dann methyliert werden sollte.



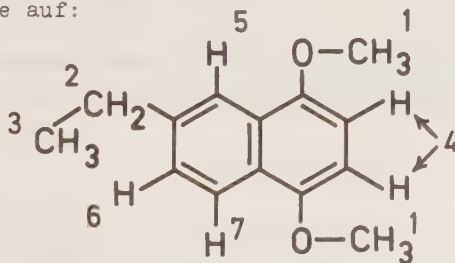
6-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin wurde durch Reduktion des 6-Aethyl-naphthochinons mittels Zinn(II)-chlorid in salzsaurem Aethanol erhalten. Als Naphthohydrochinon ist es extrem sauerstoffempfindlich, aus diesem Grund ist seine Reinigung schwierig. Umkristallisation ist nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen möglich, da das in fein verteilter Form anfallende Kristallisat sich an der Luft besonders schnell verfärbt. Am besten kristallisiert man das Produkt unter Schutzgas aus CCl_4 mit einer Spur Aethanol um. Man erhält dann die Verbindung in Form farbloser Nadeln vom Zersetzungspunkt $138-141^\circ \text{C}$.

2.2.1.1.19 Methylierung von 6-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin.
6-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin kann nicht mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Natronlauge methyliert werden, da es in stark alkalischer Lösung zu schnell oxydiert wird. Als brauchbar in diesem Fall hat sich

eine von CLAISEN⁴² beschriebene Methode erwiesen, nach der empfindliche Phenole in Aceton in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat mit Dimethylsulfat umgesetzt werden können. Der Dimethyläther des 6-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalins wurde so in einer Rohausbeute von 90% d.Th. erhalten. Als beste Reinigungsmethode zeigte sich hier die Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid der Akt. I. Während die farbigen Verunreinigungen stark adsorbiert werden, kann man das 6-Aethyl-1,4-dimethoxynaphthalin in Form eines farblosen, stark lichtbrechenden Öles gewinnen. Als Elutionsmittel genügt sogar wasserfreier Petroläther; die Ausbeute liegt bei 80% d.Th.

2.2.1.1.20 NMR-Spektrum des 6-Aethyl-1,4-dimethoxynaphthalin.

Das NMR-Spektrum ist strukturbeweisend, für alle im Molekül vorkommenden Protonen treten die erwarteten Signale auf:



Zuordnung:

Protonen der beiden Methoxylgruppen 1 : Singulett bei 3,85 ppm, Intensität 6.

Methylenprotonen der Äthylgruppe 2 : Quartett bei 2,80 ppm, $J = 7,6$ Hz.

Methylprotonen der Äthylgruppe 3 : Triplett bei 1,32 ppm, $J = 7,6$ Hz.

Zwei äquivalente aromatische Protonen 4 : Singulett der Intensität 2 bei 6,45 ppm.

Ein aromatisches Proton 5 : Doppeldoublett bei 7,95 ppm ($J_{\text{meta}} = 2$ Hz, $J_{\text{para}} = \text{ca. } 1$ Hz).

Ein aromatisches Proton 6 bei 7,26 ppm (dd),
 $J_{ortho} = 8,6 \text{ Hz}$, $J_{meta} = 2 \text{ Hz}$;
 Ein aromatisches Proton 7 : Dublett bei 8,08 ppm
 ($J_{ortho} = 8,6 \text{ Hz}$).

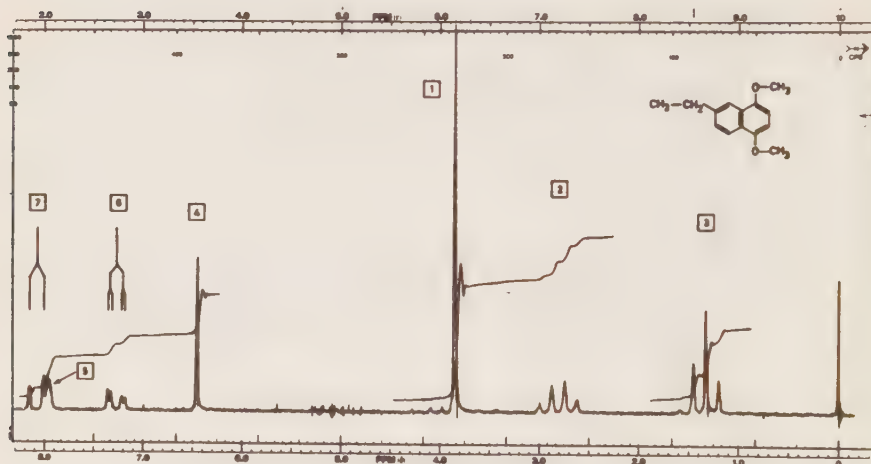


Abb. 7 NMR-Spektrum des 6-Aethyl-1,4-dimethoxy-naphthalin in CCl_4 .

2.2.1.1.21 WOHL-ZIEGLER-Bromierung von 6-Aethyl-1,4-dimethoxy-naphthalin: 6-(α -Brom-aethyl)-1,4-dimethoxy-naphthalin.

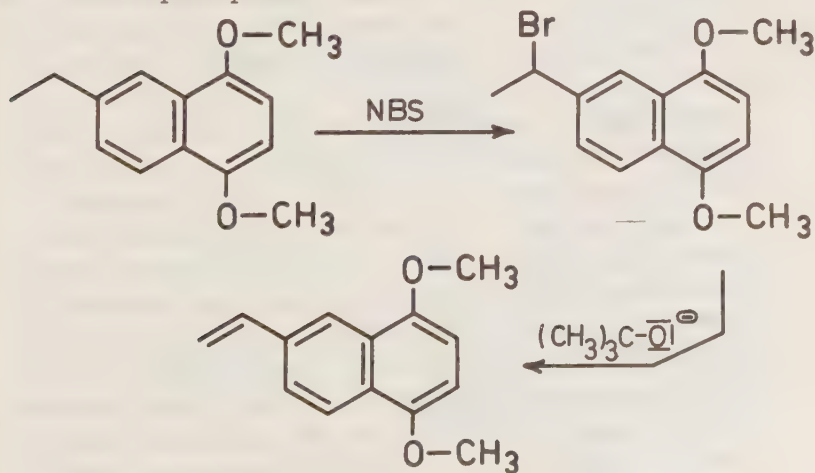
Das 6-Aethyl-1,4-dimethoxy-naphthalin wurde mit N-Bromsuccinimid bromiert. Das Bromierungsprodukt wurde in Form eines gelblichen Öles erhalten, welches als Rohprodukt an der Luft allmählich Bromwasserstoff abspaltet. Es kann durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt werden. Einfacher ist es aber, das Rohprodukt für die nachfolgende Reaktion zu verwenden.

2.2.1.1.22 Dehydrobromierung von 6-(α -Brom-äthyl)-1,4-dimethoxy-naphthalin: 6-Vinyl-1,4-dimethoxy-naphthalin.

Die Dehydrobromierung gelang mit Kalium-tert.butylat in absolut ätherischer Lösung. Dieses Reagens zeichnet sich durch hohe Basizität bei geringer Neigung zu Nebenreaktionen aus (sterisch anspruchsvolles Butylation). Die Eliminierung von Bromwasserstoff verläuft bei Raumtemperatur in 50 Stunden und läßt sich leicht an der Bildung eines Niederschlages von Kaliumbromid verfolgen. Aufarbeitung erfolgt in einfacher Weise durch Verdünnen des Reaktionsansatzes mit Äther und Ausschütteln mit Wasser. Auf diese Weise erhält man das 6-Vinyl-1,4-dimethoxy-naphthalin in Form eines gelblichen, viskosen Öles, das durch vorsichtige Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (bas., Akt. III) gereinigt werden kann.

2.2.1.1.23 Polymerisation von 6-Vinyl-1,4-dimethoxy-naphthalin.

Die Vinylverbindung 2.2.1.1.22 polymerisiert leicht und mit hohem Umsatz radikalisch in absolutem Benzol unter Verwendung von Azoisobuttersäuredinitril als Initiator. Nach 60 stündiger Reaktion unter Inertgas erhält man das Polymere in Form eines in Benzol gequollenen Produkts, das auf Zusatz von Methanol sofort präzipitiert wird.



2.2.1.2 Versuche zur Darstellung von 2-Vinyl-naphthochinon.

Um leichter zugängliches Vergleichsmaterial aus der Naphthochinonreihe zu erhalten und bestimmte Reaktionen auf diese Weise besser studieren zu können, wurde die Synthese des 2-Vinyl-naphthochinon auf einem analogen Wege versucht.

MANECKE, RAMLOW und STORCK²⁶ hatten bereits vergeblich versucht, durch Dehydrobromierung von 2-(α -Brom-äthyl-)naphthochinon oder durch Esterpyrolyse von 2-(α -Acetoxy-äthyl-)naphthochinon zum Ziel zu kommen, wobei sie allerdings nicht die entsprechend bromierten Diazetate untersuchten.

2.2.1.2.1 Meine Versuche zur Darstellung von 2-Vinyl-naphthochinon oder eines seiner Derivate gingen aus von 2-Äthyl-naphthalin (I), das durch WOLFF-KISHNER-Reduktion aus 2-Acetyl-naphthalin erhalten wurde⁴³.

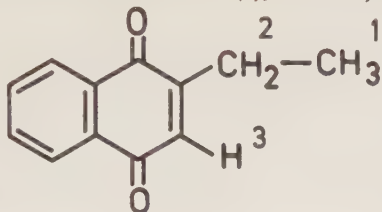
2.2.1.2.2 2-Äthyl-naphthalin wurde nach FIESER, CAMPBELL, FRY und GATES⁴⁴ mittels Chromsäure in Eisessig in 40%iger Ausbeute zu 2-Äthyl-naphthochinon-(1,4) (II) oxydiert.

NMR-Spektrum des 2-Äthyl-naphthochinon (S. 37).

Interessant ist der Vergleich dieses Spektrums mit dem des 6-Äthyl-naphthochinons (2.2.1.1.12), bei dem die Äthylgruppe sich am nichtchinoiden Ring befindet.

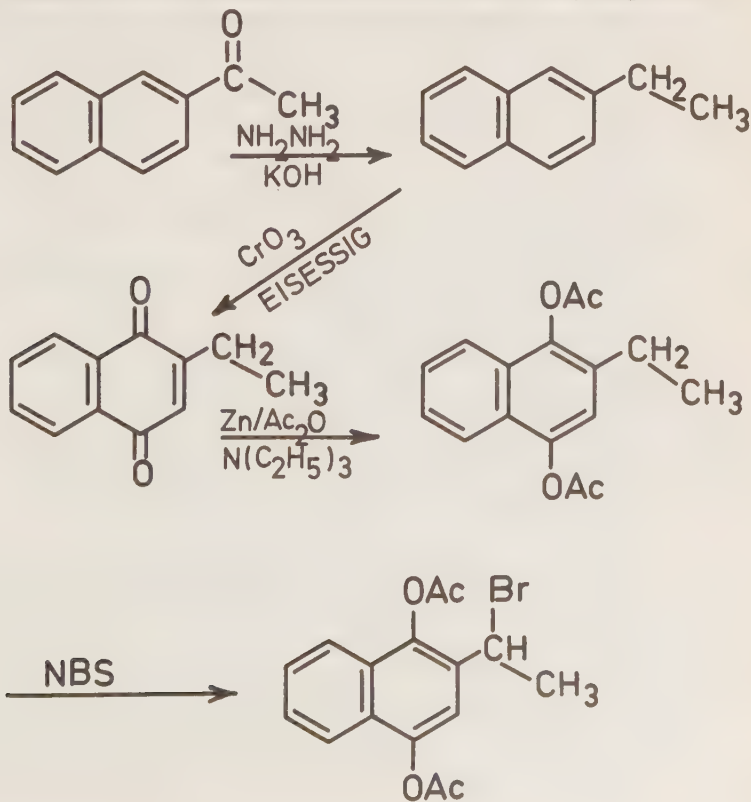
Das Spektrum zeigt die für eine Äthylgruppe zu erwartende Kombination eines Triplett (bei 1,23 ppm) mit einem Quartett (bei 2,59 ppm). Die Kopplungskonstante beträgt 7 Hz. Die Methylenprotonen dieses Systems unterliegen einer allylischen Kopplung mit dem Proton 3. Die cisoid-allylische Kopplungskonstante zeigt einen Wert von ca. 1,5 Hz. Die gleiche allylische Kopplung beobachtet man bei dem Proton 3 im chinoiden Ring. Das Resonanzsignal dieses Protons spaltet durch den Einfluß der CH_2 -Gruppe zu einem Triplett auf, wobei die Kopplungskonstante ebenfalls

1,5 Hz beträgt. Die aromatischen Protonen ergeben Multiplettstrukturen zwischen 7,5 und 8,1 ppm.



2.2.1.2.3 Durch reduktive Azetylierung des 2-Aethyl-naphtho-
chinons wurde das 2-Aethyl-1,4-diacetoxy-naphthalin
erhalten.

2.2.1.2.4 Bromierung dieses Produkts in Analogie zu 2.2.1.1.15
ergab das 2-(α -Brom-ethyl-)-1,4-diacetoxy-naphthalin.



2.2.1.2.5 NMR-Spektrum des 2-(α -Brom-äthyl)-1,4-diacetoxy-naphthalin.

Abb. s. S. 40.

Das NMR-Spektrum zeigt zwei scharfe Resonanzen von je drei Protonen bei 2,39 und 2,45 ppm, die von den beiden hier nicht äquivalenten Azetat-Methylgruppen hervorgerufen werden (1). Ein Dublett bei 2,03 ppm entspricht den Protonen 2 der endständigen Methylgruppe der Seitenkette. Ein Quartett bei 5,31 ppm entspricht dem benzyllischen Methinproton, das in Nachbarschaft zu einer Methylgruppe steht (3). Ein Singulett entsprechend einem einzelnen aromatischen Proton 4 fällt hier zusammen mit den übrigen aromatischen Protonen, ganz im Gegensatz zum Spektrum des 6-(α -Brom-äthyl)-1,4-diacetoxy-naphthalins (2.2.1.1.16), bei dem die beiden äquivalenten aromatischen Protonen sich durch ein scharfes, isoliertes Signal zu erkennen geben. Auch in diesem Spektrum beobachtet man die enorme Zunahme der chemischen Verschiebung des benzyllischen Methinprotons bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Bromsubstituenten am gleichen Kohlenstoffatom.

2.2.1.2.6 Dehydrobromierungsversuche mit 2-(α -Brom-äthyl)-1,4-diacetoxy-naphthalin.

Wie schon bei dem 6-(α -Brom-äthyl)-1,4-diacetoxy-naphthalin, so wurden auch hier systematische Dehydrobromierungsversuche mit verschiedenen Reagentien durchgeführt. Im wesentlichen ergab sich jedoch - wie erwartet - das gleiche Bild. Es wurden auf ihre Brauchbarkeit geprüft:

1. Silberazetat in trockenem Benzol: Das Ausgangsprodukt reagierte nicht quantitativ und zersetzte sich zum größten Teil. Dünnschichtchromatographisch erhielt ich die gleichen Ergebnisse wie bei 2.2.1.1.17.
2. Die tertiären Amine Triäthylamin, Dicyclohexyläthylamin, N-Phenyl-morpholin, Collidin und tert.-Butylamin. Als besonders geeigneter Reaktions-

partner ist das Dicyclohexyl-aethylamin zu nennen. Dieses tertiäre Amin neigt infolge seiner raumerfüllenden beiden Cyclohexylgruppen nicht zu einer Umsetzung mit Alkylhalogeniden im Sinne einer Quaternierung, einer Nebenreaktion, mit der bei Eliminierung von Halogenwasserstoff durch tertiäre Amine immer zu rechnen ist. Als Protonenacceptor dagegen ist das Dicyclohexyl-aethylamin ein ausgezeichnetes Reagens⁴⁵. Bei den Versuchen mit diesem Amin und Aceton als Lösungsmittel kam es innerhalb von 25 Stunden zu quantitativer Umsetzung, wobei die Menge des abgeschiedenen Dicyclohexyl-aethylammoniumbromids als Maßstab galt. Dabei verfärbte sich die Reaktionsmischung im Gegensatz zu den Versuchen mit N-Phenyl-morpholin und Collidin nur leicht. Wegen des hohen Siedepunkts des Dicyclohexyl-aethylamins ist es nicht möglich, die Reaktionsmischung durch Destillation von überschüssiger Base zu befreien. Man kann das Amin durch Zugabe von 10%iger Salzsäure zu der mit Aether verdünnten Reaktionsmischung als in Aether und Wasser schwerlösliches Ammoniumsalz ausfällen und abtrennen. Beim Einengen so erhaltener aetherischer Lösungen bleiben uneinheitliche Öle zurück, die nicht kristallisieren. Es konnte zwar auch dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden, daß die Ausgangssubstanz sich vollständig umgesetzt hatte. Die Isolierung des gewünschten 2-Vinyl-1,4-diacetoxy-naphthalin, aus dem das 2-Vinyl-naphthochinon hergestellt werden sollte, gelang aber nicht.

2.2.1.2.7 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin.

Durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid wurde daraufhin aus 2-Aethyl-naphthochinon das 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin dargestellt, eine Substanz, die bereits von SAH beschrieben worden war⁴⁶. Die Reduktion des Naphthochinons mit Natriumdithionit ergibt ein wesentlich weniger reines Naphthohydrochinon. Wie schon beim

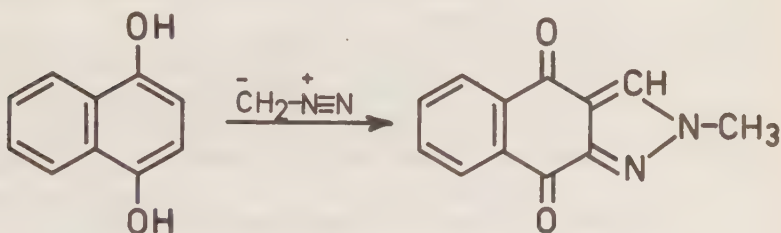
6-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin beobachtet, lassen sich derartige Verbindungen schlecht umkristallisieren. Das trifft in besonderem Maße für das 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin zu. Es löst sich zwar in den meisten Lösungsmitteln beim Erwärmen und kristallisiert beim Erkalten wieder aus (schöne, farblose Nadeln), Versuche, die ausgeschiedenen Kristalle vom Lösungsmittel zu trennen, scheiterten jedoch an der großen Oberfläche der feinen Nadeln (bei Berührung mit Luftsauerstoff sofortige Verfärbung) sowie an der ausgeprägten Tendenz des Naphthohydrochinons, Lösungsmittel zurückzuhalten. Diese Erscheinung beobachtet man in gleichem Maß bei polaren wie unpolaren Lösungsmitteln.

Vacuumsublimation des Diphenols bringt zu große Verluste mit sich. Am besten läßt sich das 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin aus N_2 -gesättigtem Wasser unter Zusatz von wenig Aethanol umkristallisieren. Man kann auch in Gegenwart von SO_2 umkristallisieren und mit SO_2 -haltigem Wasser waschen. Für die weiteren Umsetzungen ist allerdings das bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid anfallende Material genügend rein.

2.2.1.2.8 Reaktion von 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin mit Diazomethan.

Es wurde nun versucht, die phenolischen OH-Gruppen des 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin auf schonende Weise mit Diazomethan zu veraethern. Unter den üblichen Reaktionsbedingungen setzte sich das Diphenol jedoch nicht im gewünschten Sinne um. Es wurde bei der Aufarbeitung der Methylierungsansätze zur Hauptsache Ausgangsprodukt isoliert neben größeren Mengen rötlichen uneinheitlichen Materials. Es wurde zunächst vermutet, daß die Azidität des Diphenols für eine Methylierung mit Diazomethan nicht ausreicht. Nach einer Methode von MÜLLER und RUNDEL⁴⁷ sollte dann die Veraetherung mit Diazomethan unter Bortrifluorid-Katalyse durchgeführt werden. Unter dem Einfluß der LEWIS-Säure erhöht sich die Azidität von OH-aziden Verbindungen beträchtlich.

Aber auch bei Verwendung von 10 Mol% Bortrifluorid konnte der Dimethylaether nicht synthetisiert werden. Auch hier wurde hauptsächlich Ausgangsprodukt isoliert. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit der Literatur. SMITH und WEBSTER⁴⁸ waren beim Versuch, 2-Methyl-1,4-dihydroxy-naphthalin zu methylieren, zu ähnlichen Ergebnissen gekommen. MOORE und WATERS⁴⁹ beobachteten bei der Umsetzung von 1,4-Dihydroxy-naphthalin mit Diazomethan die Bildung eines Diazols:



Die Bildung eines derartigen zyklischen Produkts ist beim 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin unwahrscheinlich. Chromatographisch konnte aber die Anwesenheit von (u.a.) 2-Aethyl-naphthochinon nachgewiesen werden.

2.2.1.2.9 Methylierung von 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin mit Dimethylsulfat.

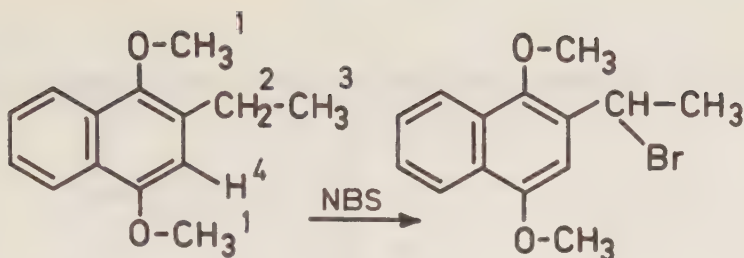
Die bei der Darstellung des 6-Aethyl-1,4-dimethoxy-naphthalins erprobte Methylierung mit Dimethylsulfat und Kaliumkarbonat in wasserfreiem Aceton erwies sich auch hier als vorteilhaft. Bei weitgehendem Ausschluß von Luftsauerstoff und Verwendung von N_2 -gesättigtem Aceton ließ sich der Dimethylaether des 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalins in einer Rohausbeute von 86% gewinnen. Bei der Aufarbeitung des Alkylierungsansatzes war die schon bei den Veraetherungsversuchen mit Diazomethan beobachtete mangelnde Azidität des 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalins ein Hindernis. Es ließ sich nämlich nicht mit 10%iger wässriger Natronlauge ausschütteln. Offensichtlich stellt es ein sogenanntes

"Kryptophenol" dar. Geeignet zur Abtrennung des nicht umgesetzten Phenols aus dem Alkylierungsansatz ist "CLAISENsche Kalilauge", die zum Ausschütteln schwach azider Phenole oder solcher, deren Alkalisalze zu wenig wasserlöslich sind, verwendet wird⁵⁰. Es handelt sich um eine 35%ige methanolisch-wässrige Kalilauge (s. exp. Teil). Beim Ausschütteln aetherischer Lösungen mit dieser Lauge erhält man hervorragende Phasentrennung, Neutralstoffe bleiben in der aetherischen Lösung.

Auch das 2-Aethyl-1,4-dimethoxy-naphthalin läßt sich sehr gut säulenchromatographisch reinigen. Wie unter 2.2.1.1.19 beschrieben, erhält man auch hier bei Verwendung von basischem Aluminiumoxid und wasserfreiem Petrolaether als Eluens bei vollständiger Adsorption der farbigen Verunreinigungen ein völlig farbloses Produkt.

2.2.1.2.10 NMR-Spektrum des 2-Aethyl-1,4-dimethoxy-naphthalin.
Die Protonen 1 der beiden nicht äquivalenten Methoxylgruppen ergeben zwei scharfe Signale der jeweiligen Intensität 3 bei 3,80 und 3,88 ppm. Das Quartett für die beiden benzyllischen Methylenprotonen 2 liegt bei 2,77 ppm und damit im typischen Bereich. Das durch die benachbarte CH₂-Gruppe zum Triplett aufgespaltene Resonanzsignal der Methylgruppe 3 ist gegenüber einer normalen aliphatischen Methylgruppe um etwa 0,3 ppm nach tieferem Feld verschoben, offensichtlich durch den Einfluß des aromatischen Systems. Die Kopplungskonstante weist mit 7,5 Hz einen normalen Wert auf. Ein Singulett der Intensität 1 bei 6,47 ppm ist dem aromatischen Proton 4 zuzuordnen.

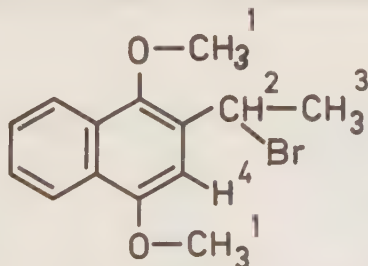
2.2.1.2.11 Bromierung von 2-Aethyl-1,4-dimethoxy-naphthalin.
2-Aethyl-1,4-dimethoxy-naphthalin reagiert rasch und quantitativ mit N-Bromsuccinimid. Der Umsatz erfolgt in weniger als 20 Minuten. Das Bromierungsprodukt kristallisiert nur schlecht und ist schwierig zu reinigen. Das in Benzylstellung befindliche Brom bewirkt



zwar auch hier eine rasche Reaktion mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung. Die bromierten Aether 2.2.1.1.21 und 2.2.1.2.11 sind jedoch wesentlich stabilere Verbindungen als die entsprechenden Diazetate 2.2.1.1.15 und 2.2.1.2.4.

2.1.2.12 NMR-Spektrum des 2-(α -Brom-ethyl-)-1,4-dimethoxy-naphthalin.

Das NMR-Spektrum entspricht dem erwarteten Reaktionsprodukt. Für die Protonen 1 der beiden Methoxylgruppen



findet man scharfe Singulettts der jeweiligen Intensität 3 im Normalbereich bei 3,96 und 4,04 ppm. Für das benzyliche Methinproton 2 erscheint das zugehörige Quartett bei 5,87 ppm. Die durch den Halogensubstituenten bewirkte paramagnetische Verschiebung dieses Protons relativ zur nicht bromierten Verbindung ist also im Vergleich mit dem entsprechenden Diazetat 2.2.1.2.4 noch größer. Die Protonen 3 der endständigen Methylgruppe ergeben ein Dublett bei 2,06 ppm. Die Kopplungskonstante des Systems $-\text{CH}-\text{CH}_3$ beträgt hier 7 Hz. Das

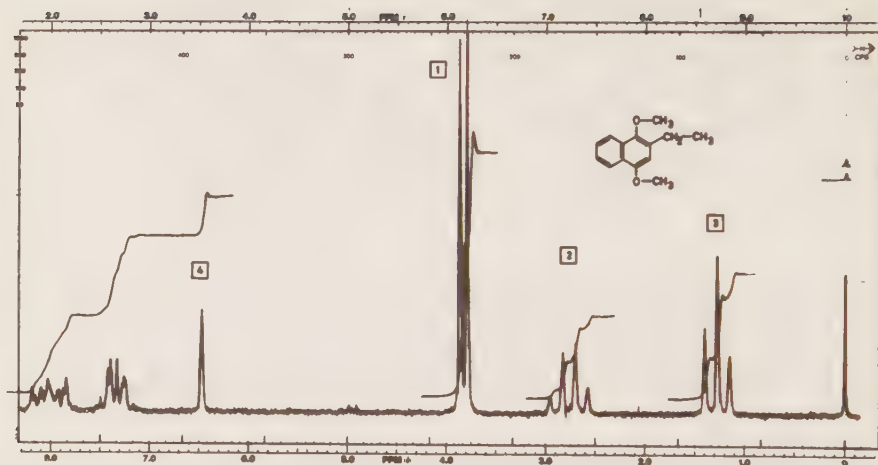


Abb. 8 NMR-Spektrum des 2-Aethyl-1,4-dimethoxy-naphthalin in CCl_4 .

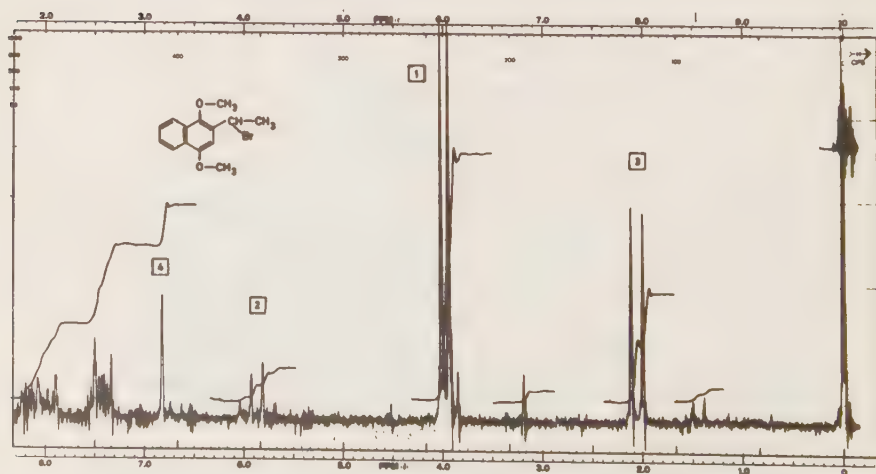


Abb. 9 NMR-Spektrum des 2-(α -Brom-ethyl)-1,4-dimethoxy-naphthalin in CCl_4 .

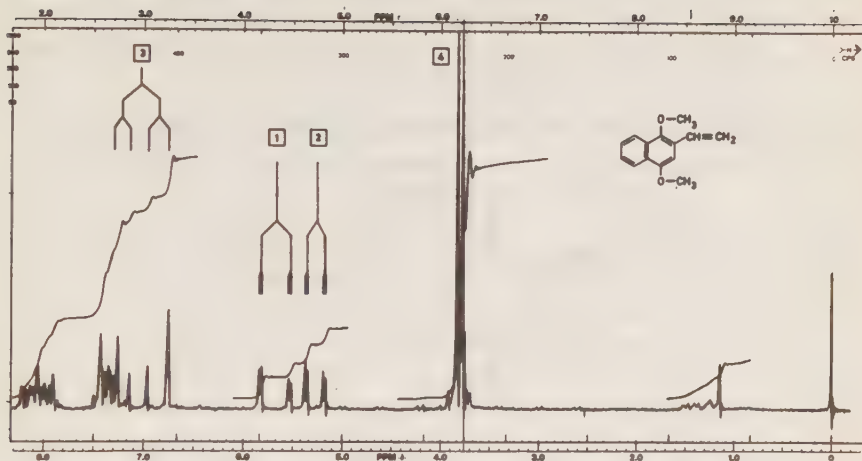


Abb. 10 NMR-Spektrum des 2-Vinyl-1,4-dimethoxy-naphthalin in CCl_4 .

einzelne, nicht gekoppelte aromatische Proton 4 erscheint bei 6,83 ppm als Singulett der Intensität 1. Die aromatischen Protonen des nichtsubstituierten Ringes bewirken Multipllettstrukturen im Bereich 7,3 bis 8,2 ppm.

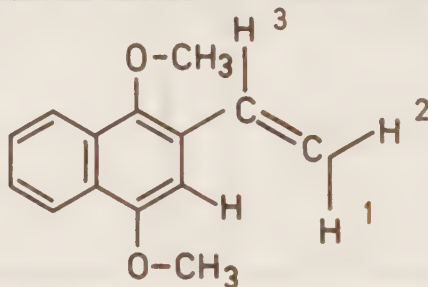
2.2.1.2.13 Dehydrobromierung von 2-(α -Brom-äthyl)-1,4-dimethoxynaphthalin.

Nachdem sich in Vorversuchen als geeignetes Dehydrobromierungsmittel wiederum das Kalium-tert.butylat erwiesen hatte, wurde die Dehydrobromierung in Analogie zu 2.2.1.1.22 durchgeführt. Durch 36-stündiges Einwirken des Reagens bei Raumtemperatur wurde eine quantitative Eliminierung des Halogenwasserstoffs bewirkt, was wiederum gravimetrisch durch Fällung des abgespaltenen Bromids als Silberbromid ermittelt wurde.

Wie das 6-Vinyl-1,4-dimethoxy-naphthalin ist das 2-Vinyl-derivat flüssig. Jedenfalls konnte es auch nach chro-

matographischer Reinigung nicht kristallisiert werden. Bei sorgfältiger Aufarbeitung des Dehydrobromierungsansatzes erhält man das Produkt in einer für Polymerisationszwecke genügenden Reinheit.

2.2.1.2.14 NMR-Spektrum des 2-Vinyl-1,4-dimethoxy-naphthalin.



Auch in diesem Spektrum erkennt man die charakteristische Anordnungen der Resonanzen der Vinylprotonen (vgl. 2.1.1.6.1). Proton 1 verursacht ein Doppeldublett bei 5,68 ppm mit einer olefinischen trans-Kopplung von 19 Hz und einer geminalen Kopplungskonstante von ca. 1,5 Hz. Ein weiteres Doppeldublett bei 5,26 ppm entspricht dem Proton 2, die olefinische cis-Kopplung beträgt 10,5 Hz, die geminale Kopplungskonstante 1,5 Hz. Dem Proton 3 schließlich ist ein Quartett bei 7,04 ppm zuzuordnen, die trans-Kopplung beträgt 21 Hz. Die aromatischen Protonen verursachen Multipletts bei 8 und 7,3 ppm, wobei ein Signal von Proton 3 darin enthalten ist.

2.2.1.2.15 Poly(2-Vinyl-1,4-dimethoxy-naphthalin).

Die Polymerisation des 2-Vinyl-1,4-dimethoxy-naphthalin verläuft unter den Bedingungen, wie sie unter 2.2.1.1.23 am Beispiel des 6-Vinyl-1,4-dimethoxy-naphthalin gezeigt wurden, also radikalisch mit Azonitril oder Dibenzoylperoxid als Initiator. Man erhält auch hier in Methanol unlösliche, in Benzol quellende Polymere.

Die polymeren 1,4-Dimethoxy-naphthaline müßten in nachfolgenden Versuchen entalkyliert werden, wobei die ent-

sprechenden polymeren 1,4-Dihydroxy-naphthaline (Naphthohydrochinone) entstünden, reduzierte Formen polymerer Naphthochinon-Redoxite also. Da jedoch eine Entalkylierung immer unter vergleichsweise drastischen Bedingungen verläuft, läßt sich eine irreversible Vernetzung des Polymeren bei solchen Reaktionen nicht vermeiden. Daher wurde von Entalkylierungsversuchen zunächst abgesehen.

2.2.1.2.16 Acetalisierung von 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin.
Nachdem festgestellt worden war, daß bei genügendem Schutz der phenolischen Hydroxylgruppen des Naphthohydrochinons die Abspaltung von Bromwasserstoff aus einer bromierten Seitenkette mit starken Basen leicht möglich ist, wurde nach einer anderen Schutzgruppe gesucht, die ebenfalls alkalistabile Produkte liefert und leicht abspaltbar ist.

Es wurden Versuche unternommen, die phenolischen OH-Gruppen durch Acetalisierung zu schützen. Als bei der Alkaliempfindlichkeit der Naphthohydrochinone besonders schonende Methode bot sich die Anlagerung von Vinyläthern an Phenole an ⁵¹ ⁵². Auf dem Gebiet der Redoxpolymeren wurde eine Acetalisierung von (Benzo)-Hydrochinonderivaten von SPINNER und Mitarbeitern ⁵³ sowie von STERN, ENGLISH und CASSIDY ⁵⁴ beschrieben.

2,3-Dihydro-4H-pyran ist das Dehydratisierungsprodukt eines Halbazetals und lagert als solches in Gegenwart von Spuren Mineralsäure Wasser, Alkohole, Phenole und Mercaptane an ⁵⁵. Es wurden 1,4-Dihydroxy-naphthalin und 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin eingesetzt und bei Verwendung verschiedener wasserfreier Lösungsmittel (Diaethyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran) Dihydropyran angelagert. Man erhält fast farblose, hochviskose Öle, wenn die rötlichgelb bis blauviolett gefärbten Rohprodukte an Aluminiumoxid chromatographiert werden. Die ermittelten Molekulargewichte entsprechen einer Doppelpyranisierung des Ausgangsprodukts. Beim Ausschütteln des nicht umgesetzten jeweiligen Diphenols

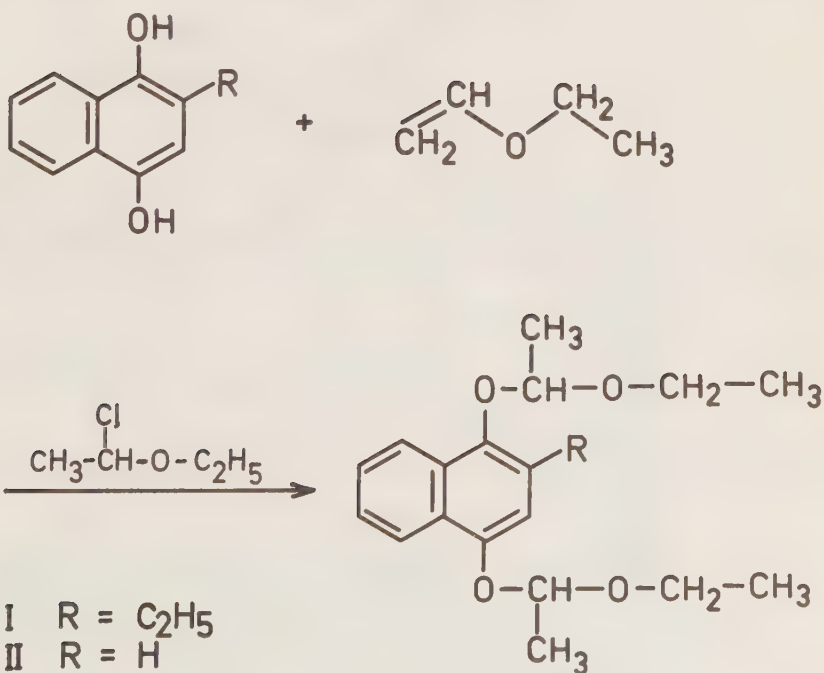
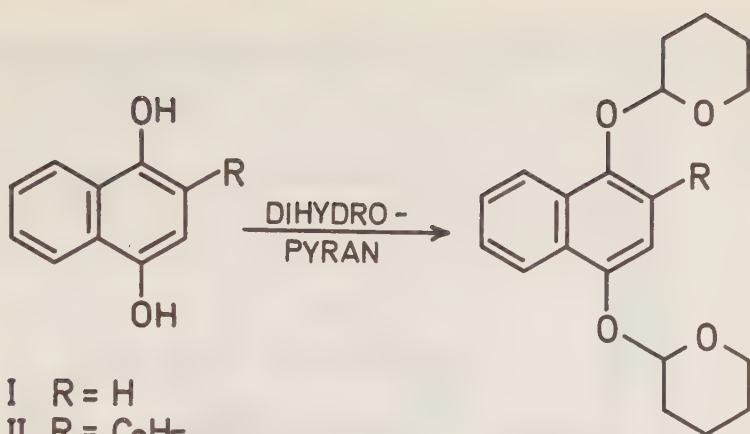
ist es aus den unter 2.2.1.2.9 genannten Gründen zweckmäßig, CLAISENsche Kalilauge zu verwenden. Der Ditetrahydropyranylaether des 1,4-Dihydroxy-naphthalins ist wesentlich weniger beständig als sein 2-Aethylderivat. Er zerfällt rasch in die Ausgangskomponenten, schon beim Aufbewahren in Glasgefäßen.

2.2.1.2.17 Acetalisierung von 1,4-Dihydroxy-naphthalin und 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin mit Aethyl-vinyl-aether.

Durch Anlagerung von Aethylvinylaether in Gegenwart katalytisch wirksamer Mengen von α -Chlor-diaethylaether wurden ebenfalls Diazetale des 1,4-Dihydroxy-naphthalins und des 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalins erhalten.

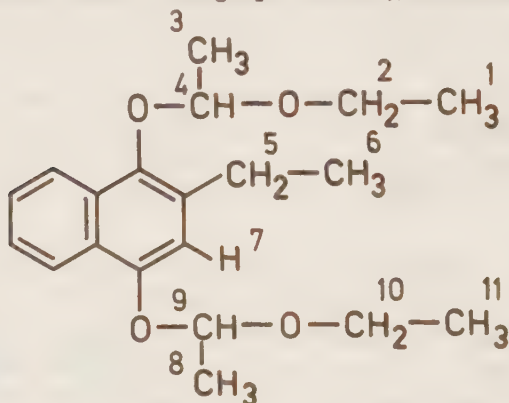
Aethyl-vinyl-aether wurde durch Dehydrochlorierung von α -Chlor-diaethyl-aether mit Triäthylamin erhalten⁵⁶. α -Chlor-diaethyl-aether ist leicht nach SWALLEN und BOORD⁵⁷ durch Umsetzung von Paraldehyd, Aethanol und Chlorwasserstoff zugänglich.

Die Anlagerung des Diphenols an Aethyl-vinyl-aether erfolgt in absolut aetherischer Lösung bei fast quantitativer Rohausbeute innerhalb 12 Stunden bei + 4° C und anschließendem 20minütigem Erhitzen der Reaktionsmischung unter Rückfluß. Man erhält die Acetale in Form bläulich oder grünlich gefärbter Öle, die sich nur sehr schlecht reinigen lassen, da sie sich bei den für eine Destillation im Feinvacuum erforderlichen Temperaturen zersetzen und auch chromatographisch nur schwer von Nebenprodukten zu trennen sind (rel. gute Ergebnisse wurden mit Calciumcarbonat als Sorbens erzielt, bei allen anderen verwendeten Sorbentien erfolgte mehr oder minder vollständige Zersetzung der Acetale während des Chromatographierens).



2.2.1.2.18 NMR-Spektrum des Acetalisierungsprodukts 2.2.1.2.17/I.

Die acetalische Struktur des Anlagerungsprodukts geht schon aus den zwei Quartetten bei 5,13 und 5,49 ppm eindeutig hervor, die den Protonen 4/9 zuzuordnen sind. Die Protonensignale der beiden Methylgruppen 3/8 werden von dem jeweils benachbarten Methinproton zum Dublett aufgespalten: 1,50 und 1,54 ppm.



Das einzelne aromatische Proton 7 ergibt ein Singulett der Intensität 1 bei 6,87 ppm. Die Resonanzen der verbleibenden 3 Äthylgruppen überlagern sich teilweise.

Weitere Zuordnung:

Methylgruppe 6: Triplett bei 0,96 ppm (Signale d/f/g).

Methylgruppen 1/11: Zwei Triplets bei 1,17 und 1,29 ppm (Signale a/b/c und b/c/e).

Methylengruppen 2/10: Zwei Quartette bei 3,31 und 3,57 ppm.

NMR-Spektrum des Acetalisierungsprodukts 2.2.1.2.17/II.

Einen eindeutigen Beweis der acetalischen Struktur stellt das Quartett bei 5,23 ppm dar, welches den acetalischen Methinprotonen 4 zuzuordnen ist. Da hier im Gegensatz zum Acetalisierungsprodukt des 2-Äthyl-1,4-dihydroxy-naphthalin die kernständige Äthylgruppe fehlt, ergibt sich eine wesentliche Vereinfachung des

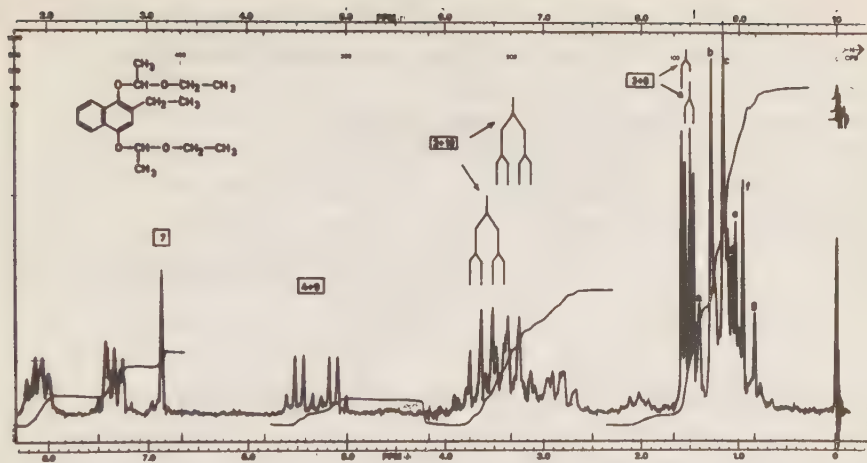


Abb. 11 NMR-Spektrum des Acetalisierungsprodukts
2.2.1.2.17/I in CCl_4

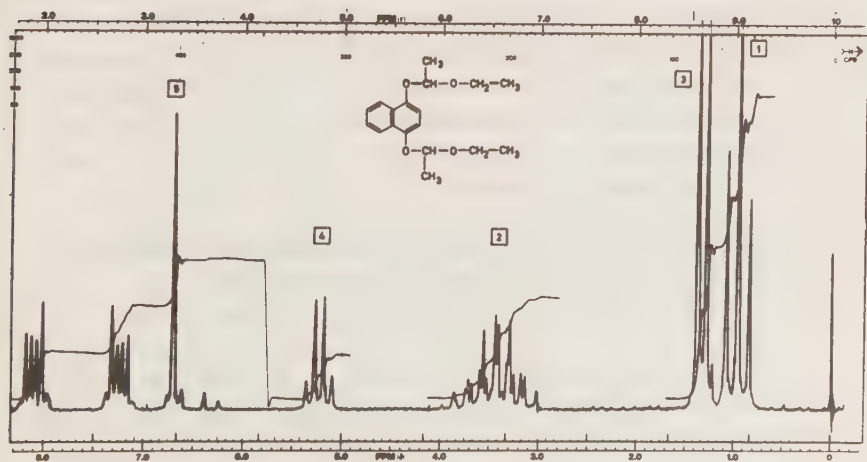
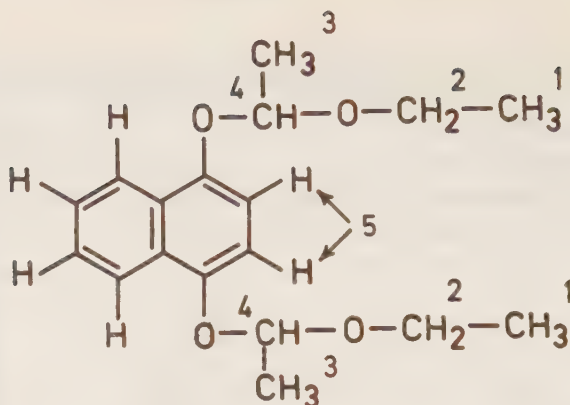


Abb. 12 NMR-Spektrum des Acetalisierungsprodukts
2.2.1.2.17/II in CCl_4



Spektrums in Hinsicht auf die Aethoxy-Funktionen. Die den Methylenprotonen benachbarten Methylgruppen 1 ergeben ein Triplett der Intensität 6 bei 0,96 ppm. Die Methylengruppen am acetalischen Kohlenstoff (3) verursachen ein Dublett der Intensität 6 bei 1,33 ppm. Die Methylenprotonen 2 sind nicht äquivalent. Sie besitzen eine unterschiedliche chemische Verschiebung und spalten in ein AB-Signal auf. Durch Kopplung mit den benachbarten Methylprotonen ergibt sich ein Doppelquartett (ABX_3 -Signal) bei 3,42 ppm mit einer vicinalen Kopplungskonstante von 8 Hz und einer geminalen Kopplungskonstante von 2 Hz. Das scharfe Singulett der Intensität 2 entspricht den beiden aromatischen Protonen 5. Die restlichen 4 aromatischen Protonen ergeben Multipletts bei 7,23 und 8,09 ppm.

2.2.1.2.19 Nachweis der acetalischen Struktur der Reaktionsprodukte 2.2.1.2.17 auf chemischem Wege.

Die acetalische Struktur der Reaktionsprodukte 2.2.1.2.17 wurde auch auf chemischem Wege nachgewiesen, und zwar durch saure Spaltung der Acetale und Nachweis der entstehenden Carbonylverbindung. Bei der sauren Spaltung entsteht Acetaldehyd, der sich in einer Mikrodestillationsapparatur in eine eisgekühlte Vorlage mit 2,5-Dinitrophenylhydrazinlösung destillieren läßt.

2.2.1.2.20 Versuchte Bromierung der Acetale 2.2.1.2.16/17.

Alle Versuche, die beschriebenen Acetale mit N-Bromsuccinimid in der Seitenkette zu bromieren, führten zu negativen Ergebnissen. Das Pyranlierungsprodukt des 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalins setzte sich mit N-Bromsuccinimid so langsam um, daß allmähliche Zersetzung des Ausgangsprodukts während der Reaktion zur vorherrschenden Reaktion wurde.

Das Produkt der Anlagerung von 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin an Aethylvinyläther reagierte zwar mit N-Bromsuccinimid, die nach beendeter Reaktion gewonnenen Öle zersetzten sich aber ziemlich rasch.

2.2.2 Analoge Untersuchungen in der Benzolreihe.

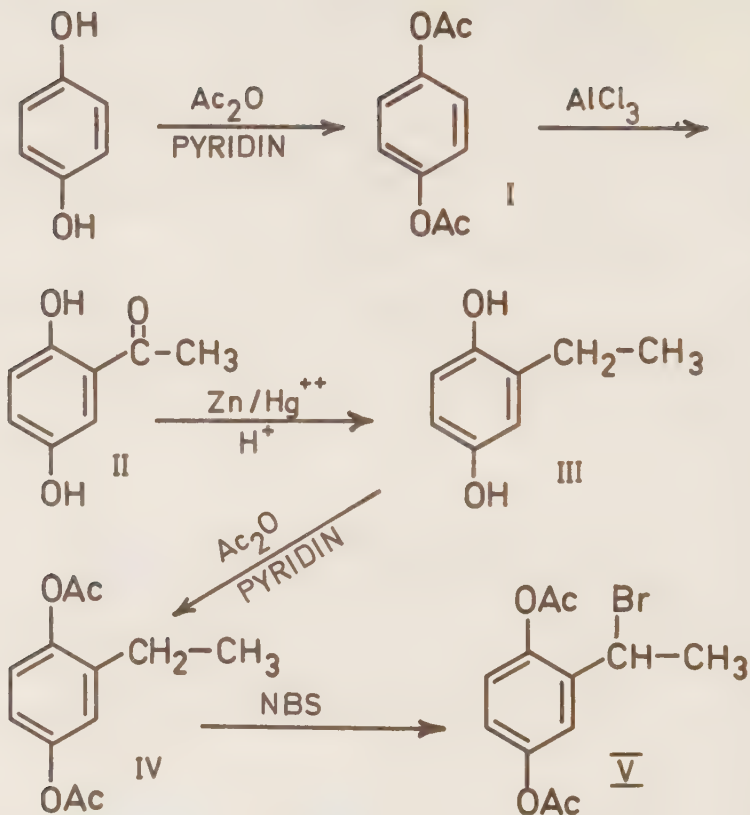
Da auch die Versuche, das 2-Vinyl-naphthochinon darzustellen, nur bis zu schwer spaltbaren Derivaten dieser Verbindung geführt hatten, sollten analoge Untersuchungen in der Benzolreihe sowie in der Anthracenreihe durchgeführt werden, um die gewonnenen Ergebnisse zu stützen.

Ziel dieser Versuche war die Synthese des 2-(α -Bromäthyl)-1,4-diacetoxy-benzols, welches auf seine Eigenschaften - insbesondere Eignung zu Dehydrobromierungsreaktionen - untersucht und mit den analogen Produkten aus der Naphthalin- und Anthracenreihe (s.u.) verglichen werden sollte.

Die Darstellung dieses bromierten Diazetats nimmt folgenden Verlauf:

2.2.2.1 Hydrochinondiazetat (I) wurde nach einer Vorschrift von AMIN und SHAH⁵⁸ der FRIES-Umlagerung unterworfen.

2.2.2.2 Das entstandene 2-Acetylhydrochinon läßt sich in bis zu 50%iger Ausbeute nach CLEMMENSEN reduzieren⁵⁹.

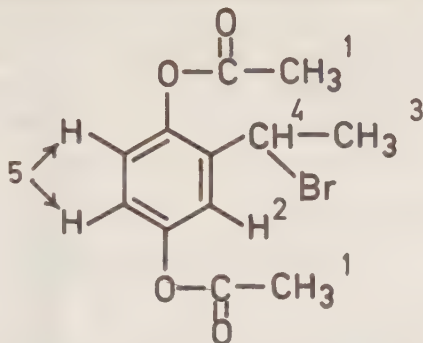


2.2.2.3 2-Aethylhydrochinon (III) wurde mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin acetyliert⁶⁰.

2.2.2.4 2-Aethyl-1,4-diacetoxy-benzol (IV) wurde wie die analogen Produkte aus der Naphthalinreihe mit N-Bromsuccinimid bromiert.

Die chemischen Eigenschaften des Bromierungsprodukts entsprechen denen der Produkte 2.2.1.1.15 und 2.2.1.2.4.

2.2.2.5 NMR-Spektrum des 2-(α -Brom-äthyl)-1,4-diacetoxy-benzol.



Das NMR-Spektrum ist strukturbeweisend. Die 6 Protonen 1 der Azetatmethylgruppen ergeben zwei scharfe Resonanzen der jeweiligen Intensität 3 bei 2,23 und 2,30 ppm. Die Protonen der Methylgruppe 3 werden durch ein Dublett der Intensität 3 bei 1,98 ppm sichtbar. Diese Methylgruppe spaltet das benzyllische Methinproton 4 zu einem Quartett auf, das wegen der Verknüpfung mit dem Halogensubstituenten wiederum bei sehr tiefem Feld auftritt: 5,19 ppm, schon im Bereich der olefinischen Protonen. Die Kopplungskonstante des Systems $-\text{CH}-\text{CH}_3$ beträgt 7 Hz. Das einzelne aromatische Proton 2 schließlich ergibt ein Signal bei 7,26 ppm, und die beiden aromatischen Protonen 5 verursachen ein Dublett der Intensität 2 bei 7,0 ppm mit dem für eine meta-Kopplung mit dem Proton 2 charakteristischen Wert von 1,7 Hz. Eine ortho-Kopplung zwischen den beiden Protonen 5 ist in diesem Spektrum nicht sichtbar.

2.2.2.6 Dehydrobromierungsversuche mit 2-(α -Brom-äthyl)-1,4-diacetoxy-benzol.

In Anlehnung an die in der Naphthalinreihe gewonnenen Ergebnisse wurden Dehydrobromierungsversuche durchgeführt. Auch hier erwiesen sich die verwendeten tertiären Amine als nicht geeignet für eine Dehydrobromierung.

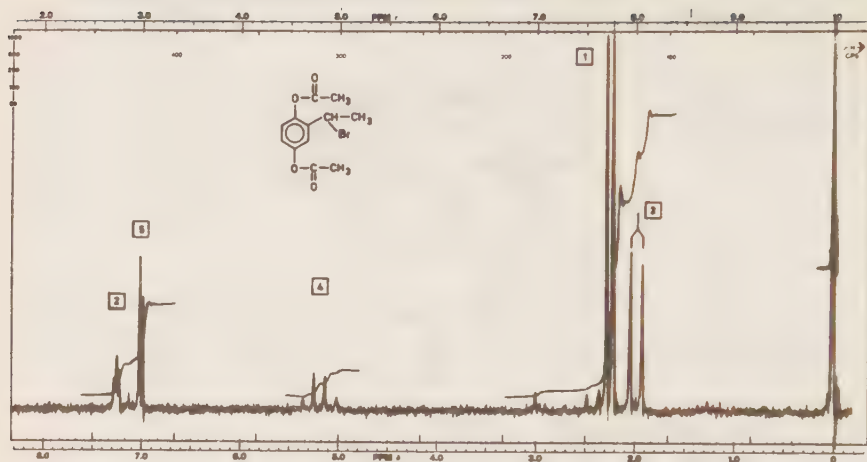


Abb. 13 NMR-Spektrum des 2-(α-Brom-äthyl)-
1,4-diacetoxy-benzol in CCl_4

Es wurde zunächst eine Reihe von Versuchen mit Tri-äthylamin durchgeführt. Ohne Verwendung eines Lösungsmittels dauert die Dehydrobromierung viele Stunden, wobei als Maßstab für die Vollständigkeit der Reaktion wieder die gebildete Menge Ammoniumsalz genommen wurde. Verwendet man stark polare Lösungsmittel wie N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid bei der Reaktion, so kann die Dauer der quantitativen Umsetzung auf ca. eine Stunde herabgesetzt werden. Allerdings gelang es nicht, aus den Reaktionsmischungen das gesuchte 2-Vinyl-1,4-diacetoxy-benzol zu isolieren. Äthyl-diisopropyl-amin und Äthyl-dicyclohexyl-amin zeigten viel zu langsame Reaktion.

Verwendung von N,N-Diäthyl-anilin, Pyridin, N-Phenyl-morpholin und Chinolin führte nach längeren Reaktionszeiten zu Verfärbung der Ansätze und - wie sich dünn-

schichtchromatographisch zeigen ließ - mehreren Reaktionsprodukten.

Bei dem Versuch, die Dehydrobromierung mit Kalium-tert.butylat zu erreichen, wurde in geringer Ausbeute ein bromfreies, kristallines Produkt erhalten, das nicht einheitlich war. Nach dem IR-Spektrum enthält es freie phenolische OH-Gruppen, eine Esterfunktion und evtl. eine ungesättigte Seitenkette.

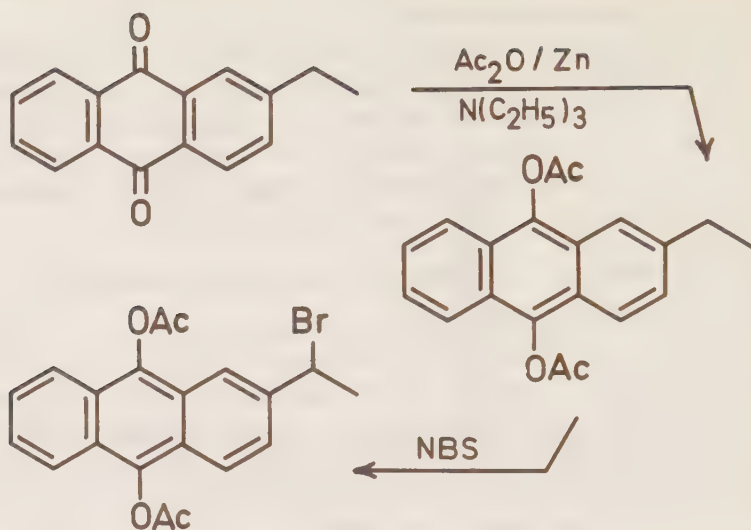
2.2.3 Analoge Untersuchungen in der Anthracenreihe.

2.2.3.1 2-Aethyl-9,10-diacetoxy-anthracen.

Durch reduktive Acetylierung von 2-Aethyl-anthrachinon wurde 2-Aethyl-9,10-diacetoxy-anthracen erhalten. Es gibt verschiedene präparative Vorschriften für die reduktive Acetylierung von Anthrachinonen. Da Reduktionsvorgänge am Anthrachinonsystem häufig mit Nebenreaktionen verbunden sind (Reduktion über die Anthrahydrochinonstufe hinaus), empfiehlt sich die Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Dauer der Reaktion sowie die Verwendung geeigneter Hilfsbasen. Die besten Ergebnisse erhielt ich mit reinstem Triäthylamin.

2.2.3.2 Bromierung von 2-Aethyl-9,10-diacetoxy-anthracen.

Die Bromierung des 2-Aethyl-9,10-diacetoxy-anthracen verläuft nicht so glatt wie die Bromierung der entsprechenden Diazetate der Benzol- und Naphthalinreihe. Es kommt während der Reaktion mit N-Bromsuccinimid zum Auftreten von freiem Brom, was meist mit Nebenreaktionen verbunden ist. Außerdem erfolgt der Umsatz ziemlich langsam. Die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts wird dadurch erschwert, daß während der Reaktion das gebildete Bromierungsprodukt ausfällt und von dem ebenfalls nicht gelösten Succinimid getrennt werden muß. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man ein analysenreines Produkt, das mit aethanolischer Silbernitratlösung ebenso rasch reagiert wie die schon beschriebenen analogen Verbindungen.



2.2.3.3 NMR-Spektrum des 2-(α -Brom-ethyl)-9,10-diacetoxyanthracen.

Infolge der Schwerlöslichkeit des Bromierungsprodukts in allen für die NMR-Spektroskopie gebräuchlichen Lösungsmitteln konnte das Spektrum nur mit einer Lösung geringer Konzentration aufgenommen werden. So lösen sich in 0,4 ml Chloroform nur ca. 18 mg der Substanz. Ein Versuch, die gute Löslichkeit der Substanz in Trifluoressigsäure auszunutzen, scheiterte an der Zersetzung in diesem Lösungsmittel.

Dennoch sind aus dem Spektrum eindeutige Hinweise auf die Struktur der bromierten Verbindung zu entnehmen. Es tritt auch hier die Kombination Dublett/Quartett für die Struktur $-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_3$ auf, das Dublett bei 2,1 ppm und das Quartett bei 5,38 ppm. Die Kopplungskonstante beträgt 6 Hz. Die Protonen der beiden äquivalenten Azetat-Methylgruppen ergeben ein scharfes Singulett bei 2,6 ppm (Methylgruppen-Signal der strukturanalogen Verbindung 2.2.1.1.15 bei 2,38 ppm).

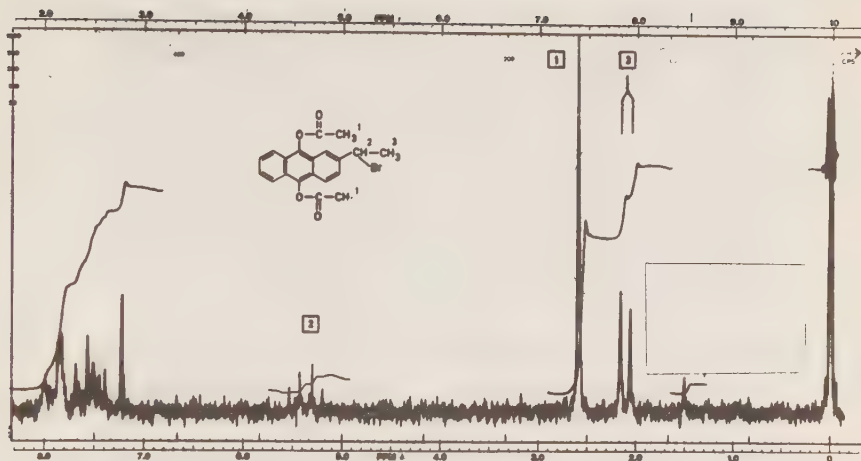


Abb. 14 NMR-Spektrum des 2-(α -Brom-aethyl)-9,10-di-acetoxy-anthracen in Chloroform.

2.2.3.4 Dehydrobromierungsversuche.

Alle Versuche, das 2-(α -Brom-äthyl)-9,10-diacetoxy-anthracen mit tertiären Aminen zu dehydrobromieren, scheiterten an der zu geringen Löslichkeit des Produkts einerseits und an seiner relativ geringen Reaktionsfähigkeit andererseits. Verwendet wurden die tertiären Amine Triäthylamin, N,N-Diäthyl-anilin, N-Phenyl-morpholin und N-Methyl-piperidin. Es wurde beim Aufarbeiten der Ansätze überwiegend Ausgangsprodukt isoliert.

Bei Verwendung einer größeren Menge Dioxan im Gemisch mit Triäthylamin konnte in geringer Ausbeute ein verunreinigtes 2-Vinyl-9,10-diacetoxy-anthracen isoliert werden. Der R_f -Wert im DC und das IR-Spektrum waren identisch mit einer Vergleichsprobe, die durch reduktive Acetylierung von 2-Vinyl-anthrachinon erhalten wurde.

Da nach den bisher gemachten Erfahrungen die sekundären Alkylhalogenide des beschriebenen Typs nicht für Dehydrobromierungsreaktionen geeignet sind, untersuchte ich die Möglichkeit der Dehydrobromierung eines ähnlich gebauten tertiären Alkylhalogenids mit den verwendeten Aminen. Aus diesem Grunde wurden die folgenden Versuche durchgeführt.

2.2.3.5 Reduktive Acetylierung von 2-Isopropyl-anthrachinon.
2-Isopropyl-anthrachinon wurde analog 2.2.3.1 reduktiv acetyliert.

2.2.3.6 Bromierung von 2-Isopropyl-9,10-diacetoxy-anthracen.
Das 2-Isopropyl-9,10-diacetoxy-anthracen reagiert wie erwartet rascher als das 2-Aethylanaloge mit N-Bromsuccinimid. Das bromierte Produkt ist erst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus CCl_4 /Ligroin annähernd rein (Halogenanalyse). Versuche, das 2-(α -Brom-isopropyl)-anthrachinon (s. 2.1.1.7.1) reduktiv zu acetylieren und auf diesem Wege zum gleichen Produkt zu gelangen, schlugen fehl.

2.2.3.7 Dehydrobromierung von 2-(α -Brom-isopropyl)-9,10-diacetoxy-anthracen.

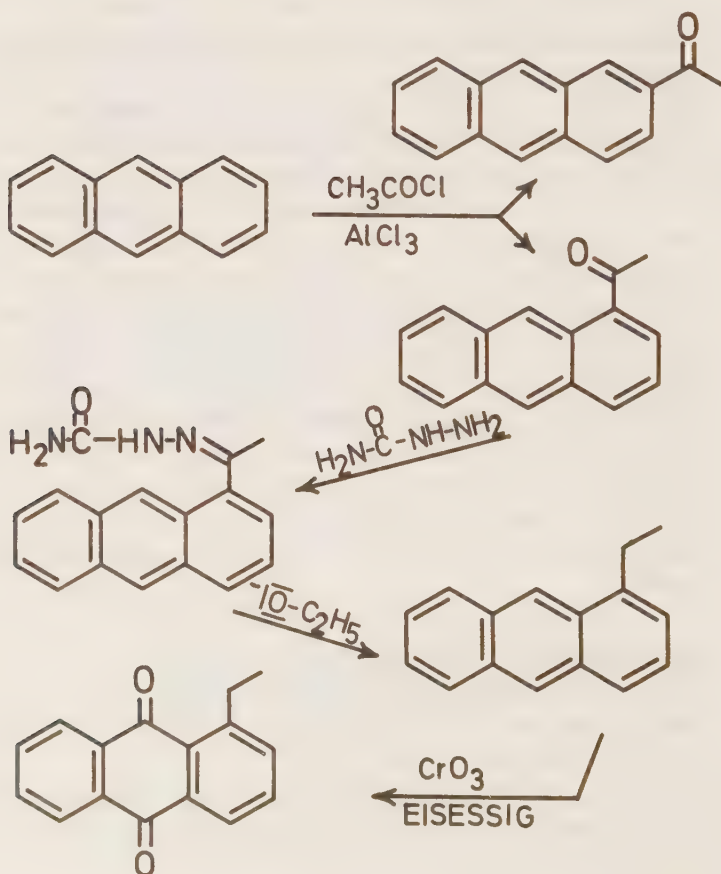
Wie vermutet, ließ sich das 2-(α -Brom-isopropyl)-9,10-diacetoxy-anthracen leicht mit Triäthylamin dehydrobromieren. Die Eliminierung von HBr gelingt hier bereits in 90 Minuten bei der Siedetemperatur des Triäthylamins, wobei sich der Beginn der Abspaltung bereits wenige Minuten nach Zugabe der Base durch Bildung eines Niederschlages von Triäthylammoniumbromid bemerkbar macht. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches erhielt ich die in der Literatur ²³ beschriebene Verbindung nach mehrmaligem Umkristallisieren in reiner Form. Ein Vergleich mit einer authentischen Probe, hergestellt durch reduktive Acetylierung von 2-Isopropenyl-anthrachinon (s. 2.1.1.7) bestätigte die Identität des Dehydrobromierungsproduktes.

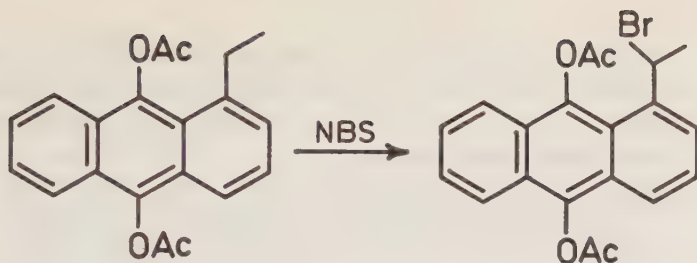
2.2.3.8 FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Anthracen.

Um das Beobachtungsmaterial zu vermehren, wurde die Darstellung des 1-(α -Brom-äthyl)-9,10-diacetoxy-anthracen unternommen.

Bei der Acetylierung von Anthracen mit Acetylchlorid unter FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen erhält man die beiden

möglichen Isomeren 1- und 2-Acetyl-anthracen je nach Reaktionsbedingungen in wechselndem Mengenverhältnis ⁶¹. GORE erhielt bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel und Einhaltung niedriger Temperaturen (20 Stunden Raumtemperatur) 1- und 2-Acetyl-anthracen in Ausbeuten von 35 bzw. 6 % d.Th.. Wie sich beim Nacharbeiten dieser Vorschrift zeigte, ist die Verwendung von sehr reinem Anthracen Voraussetzung für das Gelingen dieser Reaktion, da man sonst so viele harzige Nebenprodukte bekommt, daß eine Aufarbeitung des Reaktionsgemisches außerordentlich erschwert wird.





2.2.3.9 Der im Formelbild gezeigte Weg zur Darstellung von 1-Aethyl-anthrachinon wurde von WALDMANN und MARMORSTEIN ⁶³ gewiesen. Er entspricht einer WOLFF-KISHNER-Reduktion mit Semicarbazid als Wasserstoffquelle. Die Reduktion mit Hydrazin ist problematisch, da bei höheren Temperaturen Umlagerung der einmal entstandenen Alkylgruppe von der 1- in die 2-Stellung erfolgt. Die Reduktion nach CLEMMENSEN ist nicht gangbar, da Reduktion des Anthracen-Systems erfolgt und die gebildete Dihydroanthracenverbindung sich nicht mehr zum Anthracen dehydrieren läßt.

Setzt man jedoch das Semicarbazon des 1-Acetyl-anthracens ein und erhitzt mit Aethanol und Natriumaethylat im Autoklaven 4 Stunden auf 180°C, so entsteht in glatter Reaktion das 1-Aethyl-anthracen, dessen außerordentlich niedriger Schmelzpunkt von 33-35°C auffallend ist. Das Rohprodukt läßt sich gut über das Pikrat reinigen.

2.2.3.10 1-Aethyl-anthrachinon.

1-Aethyl-anthracen wurde in Eisessig mit Chromsäure zum 1-Aethyl-anthrachinon oxydiert.

2.2.3.11 Reduktive Azetylierung von 1-Aethyl-anthrachinon.

Daß bei der reduktiven Acetylierung von Anthrachinonen leicht Nebenreaktionen auftreten, zeigt sich am Beispiel des 1-Aethyl-anthrachinons. Obwohl von reinstem Chinon ausgegangen wurde, erreichte die Ausbeute an

Acetylierungsprodukt nach keiner der in der Literatur beschriebenen Varianten der reduktiven Azetylierung 50%. Außerdem schmolz das Diazetat auch nach zweimaligem Umkristallisieren unscharf.

2.2.3.12 Bromierung von 1-Aethyl-9,10-diacetoxy-anthracen.

Die Bromierung erfolgte wie üblich in CCl_4 mit N-Brom-succinimid und Azonitril. Die geringe Löslichkeit des 1-Aethyl-9,10-diacetoxy-anthracen in Tetrachlorkohlenstoff macht größere Mengen von Lösungsmittel erforderlich und schafft so für die WOHL-ZIEGLER-Bromierung ungünstige Konzentrationsverhältnisse. So lösen sich in 8 ml CCl_4 nur etwa 150 mg des zu bromierenden Produkts. In Dichloraethan ist die Löslichkeit nicht wesentlich besser. Andere Lösungsmittel kommen für die Bromierung nicht in Frage.

Zur vollständigen Bromierung wurden trotzdem nicht mehr als 30 Minuten gebraucht, und es wurde das 1-(α -Brom-aethyl)-9,10-diacetoxy-anthracen in 63%iger Ausbeute rein erhalten. Auffallend ist bei den drei beschriebenen bromierten Diazetaten der Anthracenreihe die zitronengelbe Farbe. Die bromierten Diazetate aus der Benzol- und Naphthalinreihe sind farblos.

2.2.3.13 Dehydrobromierungsversuche.

Die Dehydrobromierungsversuche mit 1-(α -Brom-aethyl)-9,10-diacetoxy-anthracen und tertiären Basen scheiterten aus den gleichen Gründen wie bei dem 2-Isomeren. Bei zu geringer Löslichkeit zeigte sich nur langsamer Umsatz. Zwar bildete sich auch hier das Hydrobromid des eingesetzten Amins, jedoch in wesentlich geringerer Menge als bei allen schon beschriebenen Bromierungsprodukten. Die Reaktionsgemische ließen sich nicht auftrennen. Verwendet wurden die tertiären Amine Pyridin, Triäthylamin und N-Methyl-piperidin.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit läßt sich in zwei Abschnitte gliedern:

1. Es wurden fünf in der Literatur beschriebene, für praktische Zwecke aber teilweise ungenügend charakterisierte Redoxpolymere aus der Naphtho- und Anthrachinonreihe synthetisiert.

Die Redoxpolymeren wurden hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit im Säulenbetrieb geprüft sowie die Tendenz zur Abgabe niedrigmolekularer Stoffe an wässrige oder wässrig-äthanolische Lösungen untersucht. Dabei stellte es sich heraus, daß die dargestellten Redoxpolymeren größtenteils den gestellten Anforderungen nicht genügen. Eine Ausnahme bilden die Redoxite, die man durch Polymerisation bzw. Copolymerisation von 2-Vinyl- und 2-Isopropenyl-anthrachinon erhält. Mit derartigen Harzen könnte in Fortführung dieser Arbeit die Möglichkeit untersucht werden, die Autoxydation von Arzneistoffen und biologisch interessanten Verbindungen zu verzögern.

2. Auf der Suche nach neuen Monomeren zur Darstellung von Redoxpolymeren wurde der Versuch unternommen, zwei der drei möglichen Vinyl-1,4-naphthochinone sowie die entsprechenden Vinyl-naphthohydrochinondiazetate zu synthetisieren. Die Vinylgruppe sollte bei der Dehydrobromierung geeigneter Vorstufen entstehen. Diese bromierten Verbindungen reagieren aber mit tertiären Aminen zu langsam, so daß eine Darstellung der gewünschten Monomeren auf diesem Wege nicht möglich ist, auch nicht, wenn statt der Amine andere Dehydrohalogenierungsmittel eingesetzt werden.

Zur Vergrößerung des Vergleichsmaterials wurden die (α -Brom-äthyl-)-hydrochinondiazetate des p-Benzo- und des 9,10-Anthrachinons dargestellt. Alle diese bromierten Diazetate sind als sekundäre Halogenide

für die Dehydrobromierung mit tertiären Aminen nicht geeignet. Erst wenn der halogentragende α -Kohlenstoff der Seitenkette tertiär ist, gelingt die Dehydrobromierung.

Es wurden NMR-spektroskopische und dünnschicht-chromatographische Studien zur Kontrolle der Bromierungs- und Eliminierungsreaktionen getrieben.

Weiterhin wurden erstmals Acetale durch Anlagerung von Naphthohydrochinonen an Enolaether erhalten. Acetalische Schutzgruppen der beschriebenen Art sind nicht geeignet, die phenolischen Hydroxyl-Gruppen von Naphthohydrochinonen bei Bromierungsreaktionen mit N-Bromsuccinimid zu schützen. Will man in der untersuchten Stoffklasse durch radikalische Bromierung von Seitenketten und anschließende Dehydrobromierungsreaktionen zu polymerisierbaren Vinylverbindungen gelangen, so bietet die Alkylierung der phenolischen Hydroxylgruppen entsprechenden Schutz.

4 EXPERIMENTELLER TEIL.

Allgemeines.

Die Arbeitsvorschriften sind mit den entsprechenden Abschnitten des theoretischen Teils durch die gleiche Bezifferung verbunden.

Die Schmelzpunkte sind mit dem OPFER-SCHAUM-Gerät ermittelt, sie wurden nicht korrigiert.

IR-Spektren wurden mit dem PERKIN-ELMER-Spektralphotometer 237 in Kaliumbromid gemessen.

Die NMR-Spektren wurden mit Hilfe des Gerätes VARIAN S 60 aufgenommen (Tetramethylsilan als innerer Standard).

Die Mikroanalysen wurden von der Firma A. BERNHARDT sowie von Herrn PROCHNOW ausgeführt.

Bei der Prüfung der Redoxharze auf Abgabe niedrigmolekularer Stoffe an Lösungen wurde wie folgt verfahren:
0,5 - 1 g Harz wurde mit 5 ml Wasser bzw. 50% Aethanol ein bis zwei Tage im verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Danach wurde abgesaugt und das Filtrat im Vacuum eingeeengt.

Bei den Versuchen mit Redoxiten im Säulenbetrieb wurden 30-cm-Chromatographierohre mit einem inneren Durchmesser von 1,2 cm benutzt.

Darstellung der Substanzen.

2.1.1.1 Chlorsulfonierung von Polystyrol mit Chlorsulfonsäure und anschließende Reduktion mit Natriumdisulfid ¹⁴.

Aus einem mit 4% Divinylbenzol vernetzten Perlpolystyrol wird die Kornfraktion 0,3 - 0,5 mm herausgesiebt. 50,0 g des Polymerisats werden mit 150 ml Chlorsulfonsäure (vacuumdestilliert) 16 Stunden lang bei 60°C unter anfänglichem Rühren chlorsulfoniert. Der Überschuß an Chlorsulfonsäure wird mit Eisessig zerstört und anschließend das Polystyrol-Sulfochlorid mit Aether gewaschen und getrocknet.

Reduktion: In einem mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler bestückten Dreihalskolben werden 450 g Dinatriumsulfid-nonahydrat und 60 g Schwefel in 280 ml Wasser in der Wärme gelöst, das Polystyrol-Sulfochlorid wird hinzugefügt. Nach 16 Stunden bei 50-55°C erhält man 350 ml eines Harzes mit einem Schwefelgehalt von 21,2%.

2.1.1.2.1 Nitrierung von Polystyrol. ¹⁵

350 ml Salpetersäure von 90-91 Gew.% werden auf etwa 0°C abgekühlt und 100 g Perlpolystyrol langsam unter Kühlen und Rühren zugesetzt. Das Einrühren des Polystyrols dauert einige Stunden. Die Polystyrolkörner gehen allmählich in Lösung. Wenn das gesamte Polystyrol in der Säure gelöst ist, bleibt die hellbraune, hochviskose Lösung bei einer Temperatur unter 10°C stehen. Nach 12 Stunden wird die Lösung in einen Scheidetrichter überführt, aus dem man sie in möglichst dünnem Strahl in 5-6 Liter heftig gerührtes Wasser fließen läßt. So erreicht man, daß das nitrierte Polystyrol als dünner Draht ausgefällt wird. Das ausgefällte Produkt ist zunächst weich, wird dann spröde und kann abgetrennt werden. Man läßt die zerkleinerte Masse mehrmals einige Stunden in viel Wasser stehen, um die anhaftende Salpetersäure zu entfernen. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wiegt das Produkt 143 g. Das entspricht der theoretischen Ausbeute bei der Mononitrierung

von Polystyrol. Letzte Säurespuren entfernt man, indem man das so erhaltene Produkt feinst pulverisiert und nochmals mit viel Wasser einige Stunden rührt, absaugt und trocknet.

Fast farbloses Pulver, das sich am Licht bräunlich verfärbt.

Berechnet: 9,38% N (Mononitrierung).

Gefunden: 9,43% N

2.1.1.2.2 Reduktion von Poly(p-Nitrostyrol) zu Poly(p-Aminostyrol) ¹⁵.

14,2 g Schwefel werden unter Erwärmen mit 107 g Dinatriumsulfid-nonahydrat in so viel Wasser gelöst, daß das Volumen der Lösung 160 ml beträgt. Die Disulfidlösung wurde in einen Laborautoklaven (Typ II a der Firma Carl ROTH o.H.G., Karlsruhe) überführt und mit 18,3 g feinst pulverisiertem mononitriertem Polystyrol verrührt. Nach Aufschrauben des Deckels und Einschalten des Magnetrührwerks wurde auf 155° C erhitzt und diese Temperatur 8 Std. beibehalten (Messung der Temperatur mit Hilfe eines eingebauten Thermoelements). Das Reduktionsprodukt wurde gründlich mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Säure behandelt und nochmals mit warmem Wasser gewaschen. Das getrocknete Produkt wog 15,2 g. Das entspricht einer Reduktion der Nitrogruppen zu 85%.

Gelblichweißes Pulver, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Berechnet: 11,73% N

Gefunden: 11,28% N

Auch der gefundene Stickstoffwert entspricht einer 85%igen Reduktion der Nitrogruppen.

Bestimmung des Säurebindungsvermögens von Poly(p-Aminostyrol).

2,00 g trockenes Poly(p-Amino -styrol) wurden mit 35,0 ml 1 N-Salzsäure in einem verschlossenen Gefäß 24 h gerührt (Magnetrührer). Danach wurde das Poly-

mere durch Filtration abgetrennt und 3 x mit 5 ml Wasser gewaschen. Die nicht gebundene Salzsäure wurde mit dem Waschwasser vereinigt und mit 1 N-Kalilauge gegen Phenolphthalein titriert. Für die gebundene 1 N-Salzsäure ergibt sich ein Wert von 14,5 ml. Das entspricht ebenfalls einer Reduktion der Nitrogruppen des Poly-(p-Nitro-styrol) zu 85% (theoretischer Verbrauch 14,3 ml). Das Säurebindungsvermögen des so hergestellten Poly(p-Amino-styrol) beträgt demnach 7,25 meq/g.

2.1.1.2.3 Diazotierung von Poly(p-Amino-styrol) ⁹.

10,0 g Poly(p-Amino-styrol) versetzt man mit 150 ml Wasser und 25 ml 10 N-Salzsäure. Man rührt 2 Stunden und kühlt danach auf + 10° C ab. Unter weiterem starkem Rühren läßt man dann eine Lösung von 5 g Natriumnitrit in 25 ml Wasser langsam zutropfen. Dabei hält man die Temperatur innerhalb von $\pm 2^{\circ}$ C konstant. Nach dem Zutropfen der Nitritlösung saugt man ab, wäscht das Polymere sehr sorgfältig mit eisgekühlter verdünnter Schwefelsäure, bis das Filtrat völlig farblos ist. Das so dargestellte Poly(Styrol-4-diazoniumchlorid) wird sofort mit Kaliumaethylxanthogenat nach 2.1.1.2.4 umgesetzt.

2.1.1.2.4 Umsetzung von Poly(Styrol-4-diazoniumchlorid) mit Kaliumaethylxanthogenat ⁹.

Die nach 2.1.1.2.3 erhaltene Menge Poly(Styrol-4-diazoniumchlorid) wird unter gutem Rühren in kleinen Anteilen bei 70-75° C zu einer Lösung von 9,5 g Kaliumaethylxanthogenat gegeben. Nach vollständiger Zugabe wird noch 1,5 h auf 90° C erhitzt. Danach wird abgesaugt und gründlich mit warmem Wasser gewaschen. Man suspendiert das Harz in einer alkoholischen Lösung von 7 g Kaliumhydroxid und kocht unter Rückfluß (30 Min.) Das Harz wird darauf abgesaugt und mit Aethanol/Wasser gewaschen (1:1). Danach suspendiert man das Harz wiederum in Aethanol/Wasser und säuert mit verdünnter Schwefel-

säure stark an. Man rührt einige Stunden, saugt ab und wäscht mit 50%igem Aethanol neutral.

Beigefarbenes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches, in Dimethylsulfoxid quellendes Produkt.

2.1.1.3 Anlagerung von Poly(p-Aminostyrol) an 1,4-Naphthochinon.

10 g Poly(p-Amino-styrol) werden zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 20 g 1,4-Naphthochinon in 100 ml absolutem Aethanol gegeben. Unter Rühren und Rückfluß wird 32 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das Harz wird abgesaugt, zur Entfernung anhaftenden Naphthochinons eine Stunde lang im SOXLETH-Apparat mit Aethanol extrahiert und an der Luft getrocknet. Ausbeute 13 g. Rotbraunes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Produkt.

2.1.1.4.1 2-Carboxy-4'-methyl-benzophenon.

Die Darstellung erfolgte nach FIESER, ADAMS und SHRINER⁶⁴ durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Toluol mit Phthalsäureanhydrid.

Ausbeute 63% d.Th.

Schmelzpunkt 138° C (kristallwasserfrei durch einstündiges Trocknen bei 100° C/14 Torr über P₂O₅).

2.1.1.4.2 2-Methyl-anthrachinon⁶⁵.

Die Darstellung erfolgte durch Kondensation von 2.1.1.4.1 mittels Oleum (20% Anhydrid). Ausbeute 69% d.Th.

Strohgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 176° C.

2.1.1.4.3 2-Chlormethyl-anthrachinon.

Die Darstellung erfolgte nach IZORET¹⁷ durch Chlorierung von 2-Methyl-anthrachinon mittels Sulfurylchlorid. Ausbeute 73% d.Th., Schmelzpunkt 162-163° C.

2.1.1.4.4 2-Hydroxymethyl-anthrachinon.

Die Darstellung erfolgte nach IZORET¹⁷ durch Erhitzen

von 2.1.1.4.3 in wässrigem Dimethylsulfoxid.

Ausbeute 83% d.Th.

Schwach gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 194-194,5°C.

2.1.1.4.5 2-Hydroxymethyl-anthrachinon-p-toluolsulfonsäureester.¹⁷

Zu einer im Eis-Kochsalz-Bad auf -5°C abgekühlten Lösung von 7,5 g 2-Hydroxymethyl-anthrachinon in 100 ml trockenem Pyridin läßt man unter leichtem Rühren eine Lösung von 6,6 g p-Toluolsulfochlorid in 35 ml Pyridin innerhalb von 10-15 Min. zutropfen. Unter weiterem Rühren hält man die Temperatur zwei Stunden bei 0°C. Danach tropft man in jeweils 5 Min. nacheinander 1,5 ml, 2,5 ml, 3,0 und 7,5 ml Wasser so zu, daß die Temperatur + 5°C nicht übersteigt. Dann gibt man weitere 150 ml Wasser zu. Das ausgefallene Tosylat wird abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen.

Das Rohprodukt wird im Vacuum über P₂O₅ getrocknet. Schmelzpunkt des gelblich-weißen Materials 183-185°C. Das Rohprodukt kann aus wasser- und aethanolfreiem Chloroform umkristallisiert werden und schmilzt dann bei 185°C.

2.1.1.4.6 Veraetherungsprodukt aus 2-Hydroxymethyl-anthrachinon-tosylat und Polyvinylalkohol.

2,05 g 2-Hydroxymethyl-anthrachinon-tosylat und 2,3 g Polyvinylalkohol (Viskosität der 4%igen Lösung bei 20°C: 28 ± 4 cP) wurden in 52 g Dimethylsulfoxid gelöst. Die Ausgangssubstanzen wurden zuvor mehrere Stunden bei 105°C/14 Torr getrocknet, das Dimethylsulfoxid zur Trocknung nach SCHLÄFER und SCHAFFERNICHT⁶⁶ vacuumrektifiziert. Die Lösung wurde 5 h in trockener Atmosphäre zum gelinden Sieden erhitzt.

Nach beendeter Reaktion wurde die erkaltete Lösung mit Hilfe eines zur Kapillare ausgezogenen Reagensglases in feinem Strahl in viel Methanol gegossen. Das ausgefallene Veraetherungsprodukt wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Zunächst gelbliches, am Licht und an der Luft sich zunehmend bräunlich verfärbendes Material, in trockenem Zustand von hornartiger Beschaffenheit, in Wasser stark quellend. Ausbeute 2,8 g.

2.1.1.5.1 Tieftemperaturpolymerisation von α -Methyl-styrol. ¹⁹

27,2 g α -Methyl-styrol (über Kaliumkarbonat getrocknet und vacuumdestilliert) und 160 g trockenes Methylenchlorid werden in einem Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer unter Verwendung von Trockeneis/Aceton vorgekühlt auf -70°C . Nach Erreichen der Temperatur wird unter Rühren innerhalb von 30 Sekunden der Katalysator (H_2SO_4 95,5%, 0,367 g = 0,200 ml) mit Hilfe einer Mikrobürette zugetropft. Das Rühren wird danach für 4 h fortgesetzt.

Nach Beendigung der Reaktion wird die klare Polymerlösung in 600 ml mittels Eis/Kochsalz vorgekühltes Methanol gegossen. Die ausgefallene weiße, körnige Substanz wird im SOXLETH-Apparat erschöpfend mit Methanol extrahiert. Dauer ca. 10 h.

Nach der zitierten Literatur ergibt sich bei einer Polymerisationsdauer von 4 Stunden und einer Reaktionstemperatur von -70°C sowie einer Säurekonzentration von 1,3% (bezogen auf Monomeres) ein Poly(α -Methylstyrol) mit einem Molekulargewicht von über 80 000. Ausbeute an extrahiertem Produkt 6,7 g (25% d.Th.).

2.1.1.5.2 Poly(2-Carboxy-4'-isopropenyl-benzophenon).

Die Darstellung erfolgte durch Acylierung von 2.1.1.5.1 mit Phthalsäureanhydrid in Chlorbenzol unter FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen nach MANECKE und KOSSMEHL ¹⁸.

Ockerfarbenes, in Aethanol und Natronlauge lösliches Produkt, Ausbeute 60% d.Th.

2.1.1.5.3 Kondensation von Poly(2-Carboxy-4'-isopropenyl-benzophenon) ¹⁸.

1,60 g des nach 2.1.1.5.2 erhaltenen Produkts wurden

in 25 ml sirupöser Phosphorsäure (Gehalt an P_2O_5 : 76,5%, "Polyphosphorsäure") gelöst und 3 Stunden bei 105° - $110^\circ C$ kräftig gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch über blau nach grün verfärbte.

Beim Ausgießen auf Eis entstand eine gelblichbraune Fällung, die 12 Stunden unter 1 N-NaOH aufbewahrt wurde. Beim anschließenden Digerieren mit 1 N-NaOH und Extrahieren mit Methanol blieben nur geringe Mengen eines braunen Materials ungelöst zurück (s. theoretischen Teil).

2.1.1.6.1 2-(α -Brom-äthyl-)anthrachinon.²⁰

Darstellung nach MANECKE und STORCK aus 2-Äthylanthrachinon durch Bromierung mit N-Bromsuccinimid
Ausbeute 68% d.Th.

Kleine, glänzende, gelbe Kristalle aus Benzol/Methanol (1:1), Schmelzpunkt 154° - $155^\circ C$.

2.1.1.6.2 2-(α -Acetoxy-äthyl-)anthrachinon.

Darstellung nach MANECKE und STORCK aus 2-(α -Brom-äthyl-)anthrachinon durch Umsetzung mit Natriumazetat und Eisessig. Ausbeute 76% d.Th., Schmelzpunkt $127^\circ C$.
Blaß-gelbgrüne Nadeln aus Aceton/Methanol (1:2).

2.1.1.6.3 2-Vinyl-anthrachinon (modifiziert nach ²⁰).

1,20 g 2-(α -Acetoxy-äthyl-)anthrachinon werden mit feinst pulverisiertem Quarzsand innig vermischt.
Nach Einbringen in einen Pyrolyseofen wurde die Substanz bei $160^\circ C/0,5$ Torr im Stickstoffstrom verdampft und über einen Aluminiumoxid-Kontakt der Firma GIULINI, Ludwigshafen ⁺, geleitet. Die Temperatur im Katalysatorraum betrug dabei 345° - $355^\circ C$, wobei die Messung durch eingebaute Thermoelemente erfolgte (Material nach DIN 43 710; Meßgenauigkeit nach Eichung bei $350^\circ C \pm 1,2^\circ C$).
Das gelbe Sublimat wird nach etwa 50 Min. aus dem Kondensationsraum genommen und erneut unter Stickstoff
⁺ Der Firma GIULINI, die uns den Katalysator zur Verfügung stellte, danken wir herzlich.

im Feinvacuum sublimiert. Man erhält so 620 mg reinstes 2-Vinyl-anthrachinon vom Schmelzpunkt 177°-178,5°C. Ausbeute also 65% d.Th.

2.1.1.7.1 2-Carboxy-4'-isopropyl-benzophenon ⁶⁷.

53 g Phthalsäureanhydrid (geschmolzen und aus Benzol umkristallisiert) werden in einem Gemisch von 50 g Isopropylbenzol und 250 ml Chlorbenzol gelöst. Nach Zugabe von 100 g wasserfreiem Aluminiumchlorid wird unter Rühren 2 Stunden bei 90°C gehalten, mit Eis zer-
setzt, überschüssiges Lösungsmittel nach Zugabe von konz. Salzsäure durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der erstarrte Rückstand wird in einer Lösung von 30 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 300 ml Wasser in der Wärme gelöst, die Lösung vom Rückstand abfiltriert, mit Aktivkohle entfärbt und die Carbonsäure durch An-
säuern mit konz. Salzsäure ausgefällt. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wog 89 g (92,5% d.Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Ligroin (1:5) schmilzt das Produkt bei 133°-133,5°C (kleine, glänzende, weiße Nadeln).

2.1.1.7.2 2-Isopropyl-anthrachinon ^{67 68}.

Man mischt 13,4 g 2-Carboxy-4'-isopropyl-benzophenon mit 107 g auf 70°-80°C erwärmter rauchender Schwefel-
säure (8% Anhydrid), rührt 2,5 bis 3 Std., gießt auf eine Mischung von 100 ml Wasser und 300 g Eis, rührt 30 Min., wobei die Temperatur 30°-35°C nicht überstei-
gen darf. Das ausgefallene rohe 2-Isopropyl-anthrachinon wird neutral gewaschen und bei 60°-70°C mit 50 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung behandelt. Nach dem Ab-
kühlen erhält man 7,25 g (58% d.Th.) rohes 2-Isopropyl-anthrachinon. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 80%igem Aethanol schmilzt das Produkt bei 56°-57°C (schwach gelbe Nadeln). Lit.-Schmp. 45°C (68).

2.1.1.7.3 2-(α -Brom-isopropyl-)anthrachinon.

Die Darstellung erfolgte analog 2.1.1.6.1 durch Bromierung mit N-Bromsuccinimid. Ausbeute 61 % d.Th.

Gelbe, durchscheinende Kristalle vom Schmelzpunkt 94°-95°C. Die Verbindung zersetzt sich bereits beim Erhitzen mit Aethanol. Umkristallisation erfolgte durch Lösen in warmem Aethanol und Zugabe von Ligroin.

$C_{17}H_{13}BrO_2$	Ber.: 24,28% Br
Mol.Gew. 329,2	Gef.: 24,63% Br

2.1.1.7.4 2-Isopropenyl-anthrachinon.

Man löst 0,85 g feinst pulverisiertes Kaliumhydroxid in 10 ml Aethylenglykol und gibt 2,0 g 2-(α -Brom-isopropyl-anthrachinon zu. Nach dessen Lösung erhitzt man allmählich auf 100°C und läßt eine Stunde unter häufigem Umschwenken reagieren.

Die erkaltete Lösung verdünnt man mit 100 ml Wasser und läßt das 2-Isopropenyl-anthrachinon kristallisieren. Danach saugt man ab, trocknet bei Raumtemperatur und kristallisiert 2 x aus Benzol/Aceton (1:1) um.

Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 124°-125°C. Ausbeute 63%.

$C_{17}H_{12}O_2$	Ber.: 82,24% C	4,87% H
Mol.Gew. 248,3	Gef.: 82,13% C	4,70% H

2.1.1.12 Polymerisationsversuche mit 2-Vinyl- und 2-Isopropenyl-anthrachinon ^{20 25}.

Die Polymerisationen erfolgten radikalisch im evakuierten, mit Stickstoff gespülten Glasrohr mit Azoisobuttersäuredinitril als Initiator in der Schmelze.

Die besten Produkte erhält man bei einer Reaktionstemperatur von 170°-175°C für 2-Vinyl- und 130° für 2-Isopropenyl-anthrachinon. Die Polymeren stellen harte, braune Massen dar, die sich zu der gewünschten Größe zerkleinern und aussieben lassen.

2.2.1.1.1 3-(4'-Aethyl-benzoyl-)propionsäure (modifiziert nach ²⁸).

In einem mit Rührer und Rückflußkühler bestückten Dreihalskolben löst man 40,0 g Bernsteinsäureanhydrid in einem Gemisch von 60,0 g über Natrium getrocknetem und fraktioniert destilliertem Aethylbenzol und 600 g abs. Chlorbenzol. Die zur Lösung des Bernsteinsäureanhydrids erwärmte Mischung läßt man erkalten, wobei ein Teil des Bernsteinsäureanhydrids wieder auskristallisiert. Man gibt dann bei 30°C 114 g fein gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid zu und hält die Temperatur der Reaktionsmischung bis zum Ende der Reaktion bei 90°C. Die erkaltete braunrote Lösung gießt man auf ein Gemisch von 75 ml konz. Salzsäure und 600 g Eis, entfernt das Chlorbenzol durch Wasserdampfdestillation und löst den Rückstand in einer Lösung von 48 g Natriumcarbonat (wasserfrei) in 300 ml Wasser durch 15 - 20 Minuten langes Kochen auf. Man saugt vom Ungelösten ab, entfärbt das Filtrat mit Aktivkohle und fällt die Carbonsäure durch Ansäuern mit konz. Salzsäure. Das getrocknete Produkt (80,6 g = 89,6% d.Th) wird zweimal aus Benzol/Ligroin (1:5) umkristallisiert. Ausbeute danach 59 g (65,8%). Glänzende, kleine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 107°-108°C (Lit. Schmp. 104°C, Acylierung in Benzol).

2.2.1.1.2 4-(4'-Aethyl-phenyl-)buttersäure (modifiziert nach ³⁰).

Die Darstellung erfolgte nach der von MARTIN ²⁹ angegebenen modifizierten CLEMMENSEN-Methode. Dazu amalgamiert man 20 g schaumiges Zink mit einer Lösung von 2,0 g HgCl_2 in einem Gemisch von 0,5 ml konz. Salzsäure und 15 ml Wasser. Die Amalgamierung ist in 5 Minuten beendet. Die Mischung wird dekantiert und das amalgamierte Zink 2 x mit Wasser gewaschen. Dann gibt man 15 ml Wasser, 35 ml konz. Salzsäure und 20 ml Toluol zu sowie 10 g 3-(4'-Aethyl-benzoyl-)propion-

säure und erhitzt 24 h unter Rückfluß. Jeweils nach 6 Stunden gibt man weitere 10 ml konz. Salzsäure zu. Man trennt nach dem Erkalten die Toluolschicht ab und schüttelt die wässrige Schicht zweimal mit Benzol aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt im Vacuum destilliert oder besser zweimal aus 50%igem Aethanol umkristallisiert. Durchscheinende, farblose, weiche Kristalle vom Schmelzpunkt 73° - 74°C ; Ausbeute 7,8 g (84% d.Th.). Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt von 70°C ist wahrscheinlich auf die Verwendung von 3-(4'-Aethyl-benzoyl-)propionsäure zur Reduktion zurückzuführen, die mit Benzol als Lösungsmittel dargestellt wurde und daher verunreinigt sein dürfte.

2.2.1.1.3 a) 4-(4'-Aethyl-phenyl-)buttersäurechlorid ³¹.

Die Darstellung erfolgte nach LEVY durch Umsetzung von 4-(4'-Aethyl-phenyl-)buttersäure mit Thionylchlorid. Ausbeute 50% d.Th. Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 143° - $145^{\circ}\text{C}/18$ Torr.

b) 7-Aethyl-tetralon-(1).

Darstellung nach LEVY ³¹ durch intramolekulare Acylierung von 2.2.1.1.3 mittels Aluminiumchlorid. Ausbeute 71% d.Th. Fast farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 145° - $146^{\circ}\text{C}/15$ Torr.

c) 7-Aethyl-tetralon-(1) durch Zyklisierung von 2.2.1.1.2 mit Polyphosphorsäure.

Darstellung der Polyphosphorsäure: In 100 ml Phosphorsäure der Dichte 1,71 werden allmählich 150 bis 210 g Diphosphorpentoxid unter Rühren und anfänglichem Kühlen eingetragen und die Mischung dann einige Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt. Die entstandene sirupöse Phosphorsäure entspricht einem Gehalt von 80-84% P_2O_5 .

Zyklisierung: 20,0 g 4-(4'-Aethyl-phenyl-)buttersäure werden durch Erwärmen in 140 g Polyphosphorsäure gelöst und die Lösung allmählich auf 90°-100°C erwärmt. Nach einstündiger Reaktion hat die Lösung eine gelbrote Farbe angenommen. Man kühlt auf 40°C ab und gießt auf Eis. Das abgeschiedene Öl extrahiert man mit Benzol. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen gelblichbraunen öligen Rückstand (17,7 g = 98% d.Th.), der bei der Vacuumdestillation 14,4 g (79,5% d.Th.) reines 7-Aethyl-tetralon-(1) ergibt. Farblose Flüssigkeit von intensivem Geruch. Siedepunkt 112°C/0,6 Torr.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp.: 275°-278°C (Zers.) (aus Essigester).

2.2.1.1.4 7-Aethyl-tetralon-(1) durch Azylierung von Aethylbenzol mit Butyrolacton.

In einen Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler bringt man 20,8 g frisch destilliertes Butyrolacton und 200 ml trockenes Aethylbenzol. Über ein weitlumiges Schlauchstück ist ein ERLNMEYER-Kolben mit 120 g fein pulverisiertem wasserfreiem Aluminiumchlorid an die dritte Öffnung des Dreihalskolbens feuchtigkeitsdicht angeschlossen. Durch Heben des ERLNMEYER-Kolbens wird der Katalysator innerhalb von zwei Std. portionsweise dem Reaktionsgemisch zugeführt. Nach Zugabe des Aluminiumchlorids wird die Mischung zum gelinden Sieden erhitzt und das Rühren 6,5 h fortgesetzt. Nach beendeter Reaktion gießt man die erkaltete Mischung auf Eis und wäscht nach beendeter Hydrolyse die organische Schicht zweimal mit Wasser. Das Waschwasser und die wässrige Phase der Hydrolyse-Mischung werden vereinigt und dreimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden 1 x mit Wasser, 2 x mit 10% NaOH und nochmals mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und im Vacuum eingengt.

Die Vacuumdestillation des Rohprodukts ergibt drei Fraktionen, von denen die mittlere ($K_{p_{0,3}} = 90^{\circ}\text{--}113^{\circ}\text{C}$) an einer VIGREUX-Kolonne in engeren Grenzen fraktioniert wird. Das 7-Aethyl-tetralon-(1) geht bei $110^{\circ}\text{--}113^{\circ}\text{C}/0,7$ Torr über. Ausbeute 12,7 g (30% d.Th.). Schwach gelbliche Flüssigkeit, 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp. $274^{\circ}\text{--}276^{\circ}\text{C}$ (Zers.)(aus Essigester).

2.2.1.1.5 7-Aethyl-naphthol-(1) durch Dehydrierung von 7-Aethyl-tetralon-(1) mit Selen.

Die Dehydrierung erfolgte nach LEVY ³¹ durch 20stdg. Erhitzen des Tetralons mit Selen auf $330^{\circ}\text{--}335^{\circ}\text{C}$. Ausbeute 20% d.Th. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt $55^{\circ}\text{--}56^{\circ}\text{C}$, die sich an der Luft nach einiger Zeit verfärben. Pikrat: Fp. 130°C .

2.2.1.1.6 2-Brom-7-aethyl-tetralon-(1).

10 g 7-Aethyl-tetralon-(1) löst man in 30 ml Schwefelkohlenstoff und versetzt tropfenweise unter Kühlung mit einer Lösung von 5g Brom in 7 ml Schwefelkohlenstoff, wobei jeweils Entfärbung abgewartet wird. Nach dem Zutropfen des Broms zieht man das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand im Feinvacuum. $K_{p_{0,6}}$ $152^{\circ}\text{--}154^{\circ}\text{C}$. Ausbeute 7,5 g (52% d.Th.). Farbloses, hochviskoses Öl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}$	Ber.: 31,57% Br
Mol.Gew. 253,2	Gef.: 31,26% Br

2.2.1.1.7 7-Aethyl-naphthol-(1) durch Dehydrobromierung von 2.2.1.1.6 mit N,N-Diaethyl-anilin.

7,5 g 2-Brom-7-aethyl-tetralon-(1) erhitzt man 75 min mit 41,0 g frisch destilliertem N,N-Diaethyl-anilin zum Sieden.

Nach dem Erkalten gießt man in verdünnte Schwefelsäure und nimmt das sich abscheidende dunkelbraune Öl in Aether auf. Die aetherische Lösung wird 3 x mit 10%iger Natronlauge ausgeschüttelt. Die gesammelten

alkalischen Auszüge rührt man einige Minuten mit 2-3 g Aktivkohle und filtriert in eisgekühlte 2 N-Schwefelsäure. Das 7-Aethyl-naphthol-(1) fällt in flockiger Form aus. Es wird abgetrennt, getrocknet und umkristallisiert. Ausbeute 1,1 g (21% d.Th.). Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 57°C. Die Mischung mit einer Probe 2.2.1.1.5 zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

2.2.1.1.8 7-Aethyl-naphthol-(1) durch katalytische Dehydrierung von 7-Aethyl-tetralon-(1).

Herstellung des Dehydrierungskatalysators: 37

Etwa 20 g Aktivkohle werden 24 Std. mit 10%iger Salpetersäure auf dem Wasserbad erhitzt, säurefrei gewaschen und bei 100°C getrocknet.

Die so erhaltene Kohle wird in einem Kolben mit Hilfe eines Metallbades auf 340°C erhitzt. Der Kolben wird langsam auf 4 Torr evakuiert. Nach einer Stunde hebt man nach dem Abkühlen des Kolbens das Vacuum auf.

Die Lösung von 5 g nitratfreien Palladiumchlorids in 50 ml Wasser wird mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt und in einer Kältemischung abgekühlt. Danach gibt man 50 ml Formalin und 11 g Aktivkohle (s.o.) zu. Die Mischung wird gerührt, während man langsam eine Lösung von 50 g Kaliumhydroxid in 50 ml Wasser dazugibt. Dabei wird die Temperatur der Mischung unter +5°C gehalten. Nach Zugabe der Kalilauge wird für 15 Min. auf 60°C gebracht.

Der Katalysator wird gründlich gewaschen, indem man mit Wasser und danach mit verdünnter Essigsäure dekantiert. Man sammelt auf einem Filter und wäscht mit heißem Wasser, bis im Waschwasser kein Chlorid, kein Alkali und kein reduzierendes Material mehr nachweisbar sind. Der Katalysator wird bei 100°C getrocknet und im evakuierten Exsiccator aufbewahrt.

Anmerkung: Der Katalysator ist pyrophor. Bei 100°C im Trockenschrank kann er sich entzünden. Es ist daher

besser, den Katalysator bei 80°C in der mit Stickstoff gefüllten Trockenpistole zu trocknen.

Der so hergestellte Katalysator hat einen Palladiumgehalt von 30%.

Dehydrierung des Tetralons:

10,0 g 7-Aethyl-tetralon-(1) werden mit 3 g Katalysator bei einer Metallbadtemperatur von 300-335°C während 1,5 h dehydriert. Nach dem Abkühlen wird die Mischung ausgeäthert. Der abfiltrierte Katalysator wird im SOXLETH-Apparat mit Äther extrahiert (2 h). Die vereinigten Ätherauszüge werden mit 7%iger Natronlauge extrahiert. Beim Ansäuern mit 2 N-Schwefelsäure fällt das 7-Aethyl-naphthol-(1) in Form eines braunen Öles aus, das mit Äther ausgeschüttelt wird. Nach Abziehen des Äthers verbleiben 2,9 g (29,4% d.Th.) öliges Rückstand, der im Eisschrank rasch kristallisiert. Das rohe 7-Aethyl-naphthol-(1) wird 2 x aus Petroläther umkristallisiert.

Weiße, glänzende Nadeln oder derbe, farblose Kristalle je nach Lösungsmittel und Konzentration beim Umkristallisieren. Schmelzpunkt 59°-60°C.

2.2.1.1.9 Oxydation von 7-Aethyl-naphthol-(1) mit Kaliumnitrosodisulfonat in Gegenwart eines Lösungsvermittlers.

557 mg 7-Aethyl-naphthol-(1) wurden in 40 ml Methanol gelöst und 1,5 g Tween 80 zugesetzt. Zu der klaren Lösung wurde eine Lösung von 2,9 g Kaliumnitrosodisulfonat in 130 ml Wasser und 90 ml 0,17 M KH_2PO_4 -Lösung gegeben. Es erfolgte sofort Farbumschlag und Trübung. Die Reaktionsmischung wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat ist rein gelb und trübt sich. Die Wasserdampfdestillation wurde so lange fortgesetzt, bis 950 ml Destillat übergegangen waren. Danach wurde das Destillat ausgeäthert, die ätherische Phase getrocknet und eingeengt. Es blieb ein rotes Öl zurück, welches mit Petroläther extrahiert wurde. Der mit einer Spatelspitze Kieselgel

behandelte Petrolaether-Extrakt ergab beim Abdunsten des Lösungsmittels ein orangegelbes, kristallines Produkt, welches vacuumsublimiert wurde. Man erhält 188 mg (31% d.Th.) 6-Aethyl-naphthochinon, das allerdings nicht rein gelb ist und mit Spuren des Lösungsvermittlers verunreinigt ist. Ein Vergleich mit dem nach 2.2.1.1.11 dargestellten 6-Aethyl-naphthochinon (DC, Mischschmelzpunkt) ergab die Identität des erhaltenen Produkts.

2.2.1.1.10 Kupplung von 7-Aethyl-naphthol-(1) mit diazotierter Sulfanilsäure.

Man löst 7,1 g Sulfanilsäuredihydrat und 1,8 g wasserfreies Natriumcarbonat unter Erwärmen in 34 ml Wasser. Die Lösung wird auf + 15°C abgekühlt und mit einer Lösung von 2,54 g Natriumnitrit in 7,2 ml Wasser versetzt. Sofort danach gießt man auf eine Mischung von 7,2 ml konz. Salzsäure mit 42 g Eis. 5,8 g 7-Aethyl-naphthol-(1) löst man unter schwachem Erwärmen in einem dicht verschlossenen Kolben in einer Lösung von 7,4 g Kaliumhydroxid in 40 ml Wasser, kühlt auf 25°C ab und gibt 27 g Eis zu sowie unter Rühren die Suspension des Diazoniumsalzes. Die tief violettrote Lösung läßt man eine Stunde stehen. Danach erwärmt man sie auf 45°-50°C und gibt in kleinen Anteilen 15,6 g Natriumdithionit zu. Die intensiv violettrote Farbe der Lösung verschwindet, es scheidet sich das 4-Amino-7-aethyl-naphthol-(1) als schwarz-braunes, teeriges Produkt ab, welches nach Abkühlen in Eis so weit erstarrt, daß es von der gelbroten Lösung abgetrennt werden kann.

Das rohe Aminonaphthol wird 5 x mit einer Lösung von 0,14 g Zinn(II)-chlorid-Dihydrat in 54 ml Wasser und 4,4 ml konz. Salzsäure im 80°C heißen Wasserbad digeriert, die entstandenen Mischungen werden jeweils abgesaugt. Dabei bleibt ein großer Teil des ursprünglichen Reaktionsproduktes in Form einer schwarzen,

körnigen Masse zurück. Die vereinigten wässrigen Auszüge werden einige Minuten bei 60°C mit Aktivkohle gerührt und abgesaugt. Zu dem erkalteten Filtrat gibt man Kaliumchlorid bis zur Sättigung. Das ausgefallene Aminonaphthol* ist rein weiß und wird abgesaugt, mit angesäuerter 1%iger wässriger Zinn(II)-chloridlösung gewaschen und möglichst rasch unter Schutzgas getrocknet.

Farblose Nadeln, die sich an der Luft verfärben.
Oberhalb 200°C Zersetzung ohne erkennbares Schmelzen.
Ausbeute 2,8 g (37% d.Th.).

2.2.1.1.11 Oxydation des 4-Amino-7-aethyl-naphthol-(1) zu 6-Aethyl-naphthochinon-(1,4).

Eine Mischung von 2,5 g 4-Amino-7-aethyl-naphthol-(1)* und 70 ml Wasser wird einige Minuten zur Lösung des größten Teils gerührt. Darauf fügt man 6,2 ml 50%ige Schwefelsäure zu und erhitzt die Mischung zum Sieden, bis alles präzipitierte Aminsulfat in Lösung gegangen ist. Danach gießt man die heiße Lösung in einen Kolben, in dem sich eine filtrierte Lösung von 2,2 g Kaliumdichromat in 31 ml Wasser befindet. Das Reaktionsprodukt scheidet sich zunächst ölig ab, erstarrt aber bald. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Das braunrote Rohprodukt wird mit Aether extrahiert, wobei ein großer Teil ungelöst zurückbleibt. Die aetherische Lösung ergibt beim Abdunsten 1,29 g 6-Aethyl-naphthochinon-(1,4) (62% d.Th.). Das Chinon wird durch Vacuumsublimation gereinigt. Gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 57°-58°C.

$C_{12}H_{10}O_2$	Ber.: 77,40% C	5,41% H
Mol. Gew. 186,21	Gef.: 77,28% C	5,32% H

2.2.1.1.13 6-(α -Brom-aethyl-)naphthochinon-(1,4).

0,5 g 6-Aethyl-naphthochinon, 0,48 g N-Bromsuccinimid und 12 mg Azoisobuttersäuredinitril wurden in 8 ml

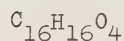
als Hydrochlorid

absolutem Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbad unter häufigem Umschwenken zum Sieden erhitzt. Nach 30 Min. ist die Umsetzung beendet. Man filtriert, wäscht das Succinimid mit CCl_4 und destilliert bei Raumtemperatur das Lösungsmittel im Vacuum ab. Den Rückstand nimmt man in Petrolaether/Diaethylaether (2:1) auf und überläßt in der Gefriertruhe der Kristallisation. Die ausgeschiedenen Kristalle schmelzen zwischen 48° und 50°C und halten sich einige Zeit unzersetzt bei 0°C .

2.2.1.1.14 6-Aethyl-1,4-diacetoxy-naphthalin.

Eine Suspension von je 3 g 6-Aethyl-naphthochinon-(1,4) und Zinkstaub in 18 ml Acetanhydrid wird bei 25°C mit 6 Tropfen reinstem Triäthylamin versetzt und vorsichtig geschüttelt. Eine vorübergehende Rotfärbung tritt auf, und die Temperatur der Reaktionsmischung steigt rasch an. In 2 Minuten ist die rote Farbe verschwunden. Die Mischung wird 1 - 2 min gekocht und danach mit insgesamt 40 ml heißem Eisessig in 3 Portionen extrahiert. Die filtrierte Lösung erhitzt man zum Sieden und gibt Wasser bis zur Sättigung zu (120 - 140 ml). Das Diazetat scheidet sich zunächst ölig ab, kristallisiert aber nach wenigen Stunden im Eisschrank. Es wird abgesaugt, mit verd. Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid und pulverisiertem Kaliumhydroxid im Vacuum getrocknet. Zur Umkristallisation löst man in Aethanol und entfärbt mit Aktivkohle. Nach Zusatz von Ligroin zum Filtrat kristallisiert das Produkt aus. Ausbeute 3,3 g (76% d.Th.).

Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt $70,5^\circ$ - 71°C .



Mol.Gew. 272,3

Ber.: 70,57% C 5,92% H

Gef.: 70,42% C 5,96% H

2.2.1.1.15 6-(α -Brom-äthyl)-1,4-diacetoxy-naphthalin.

739 mg 6-Äthyl-1,4-diacetoxy-naphthalin, 3 mg Azoisobuttersäuredinitril, 520 mg N-Bromsuccinimid und 10 ml absoluter Tetrachlorkohlenstoff werden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die Reaktion dauert 15 - 20 Minuten. Bei der üblichen Aufarbeitung erhält man 935 mg (98,3% d.Th.) öliges Reaktionsprodukt, welches beim Verreiben mit Ligroin rasch erstarrt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Ligroin (1:1) schmilzt das Produkt bei 109°-110°C. Ausbeute 66% d.Th.

Derbe, durchscheinende Kristalle, farblos.

$C_{16}H_{15}BrO_4$ Ber.: 22,75% Br

Mol.Gew. 351,2 Gef.: 22,90% Br

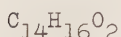
2.2.1.1.18 6-Äthyl-1,4-dihydroxy-naphthalin.

2,6 g 6-Äthyl-naphthochinon werden in 20 ml heißem Äthanol gelöst. Die Lösung wird rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Man gibt eine Lösung von 10,4 g Zinn(II)-chlorid-Dihydrat in 10,4 ml konz. Salzsäure zu und schwenkt kräftig um. Das zuvor auskristallisierte Naphthochinon löst sich sofort, eine vorübergehende Rotfärbung der Lösung wechselt nach gelb. Die Lösung wird warm. Man gibt 12 ml Wasser zu, erhitzt mit wenig Aktivkohle zum Aufsieden und filtriert rasch. Beim Stehenlassen scheidet sich das 6-Äthyl-1,4-dihydroxy-naphthalin zunächst ölig ab, kristallisiert aber im Eisschrank. Das Rohprodukt wird in der evakuierten Trockenpistole bei 40°C über P_2O_5 getrocknet. Umkristallisiert aus CCl_4 mit wenig Äthanol, schmilzt es bei 138°-141°C unter Zersetzung.

2.2.1.1.19 6-Äthyl-1,4-dimethoxy-naphthalin.

3,28 g 6-Äthyl-1,4-dihydroxy-naphthalin werden in 32 ml wasserfreiem Aceton gelöst. Man gibt 4,6 g

frisch destilliertes Dimethylsulfat und 5,1 g frisch
geglühtes Kaliumcarbonat zu und erhitzt 6 h unter
trockenem Stickstoff zum Sieden. Es ist zweckmäßig,
den Ansatz mit Hilfe eines Magnetrührers zu rühren,
da sonst unangenehmes Stoßen der Mischung erfolgt.
Nach Absaugen und Waschen des mineralischen Rückstan-
des mit Aceton zieht man das Lösungsmittel ab und
nimmt in Aether auf. Die aetherische Lösung wird 3 x
mit CLAISENScher Kalilauge ausgeschüttelt (CLAISENSche
Kalilauge: 35 g Kaliumhydroxid werden in 25 ml Wasser
gelöst und die erkaltete Lösung mit Methanol auf 100 ml
aufgefüllt). Die aetherische Phase wird danach 2 x
mit Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrock-
net und eingeengt. Man erhält 3,4 g (90% d.Th.)
braunes Öl. Das Rohprodukt wird an Aluminiumoxid
WOELM (basisch, Akt.St.I) chromatographiert. Das
Sorbens wird dazu in wasserfreiem Petrolaether suspen-
diert, durch Anlegen eines schwachen Vacuums entgast
und in das Chromatographierrohr eingeschlämmt. Länge
der Sorbenssäule für die angegebene Menge Rohprodukt
27 cm, Durchmesser 1,2 cm. Bei der Chromatographie
ist für Lichtschutz zu sorgen, da sonst gefärbte Pro-
dukte entstehen und mitwandern. Man eluiert mit wasser-
freiem Petrolaether und fängt 250-300 ml Eluat auf,
engt ein und erhält 3,0 g (79,6% d.Th.) eines farb-
losen, stark lichtbrechenden Öles.



Ber.: 77,39% C 7,89% H

Mol.Gew. 216,3

Gef.: 77,36% C 7,83% H

2.2.1.1.21 6-(α-Brom-aethyl-)-1,4-dimethoxy-naphthalin.

Die Darstellung erfolgte nach der üblichen Methode
durch Bromierung mit N-Bromsuccinimid. Das ölige
Rohprodukt konnte nicht kristallisiert werden und
wurde zur Dehydrobromierung nach 2.2.1.1.22 weiter-
verwendet.

2.2.1.1.22 6-Vinyl-1,4-dimethoxy-naphthalin.

Die Herstellung der Kalium-tert.butylatlösung erfolgte nach PEARSON ⁶⁹. Die verwendete Lösung enthielt 13,7% Kalium-tert.butylat.

Dehydrobromierung: 713 mg 6-(α -Brom-aethyl-)-1,4-dimethoxy-naphthalin wurden in 5 ml absolutem Aether gelöst. Nach Zusatz von 4,2 g Kalium-tert.butylat-Lösung wurde 46 Std. im verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Danach wurde vom ausgeschiedenen Kaliumbromid abfiltriert (268 mg, entspr. 95,5% d.Th.) und mit 20 ml Aether verdünnt. Aus der mit Wasser ausgeschüttelten, über Natriumsulfat getrockneten aetherischen Lösung erhielt ich 502 mg bromfreies Reaktionsprodukt (97% d.Th.).

2.2.1.1.23 Poly(6-Vinyl-1,4-dimethoxy-naphthalin).

400 mg 6-Vinyl-1,4-dimethoxy-naphthalin werden in 4 ml absolutem Benzol gelöst und die Lösung mit 20 mg Dibenzoylperoxid unter Stickstoff 60 Std. zum Sieden erhitzt. Danach zieht man das Lösungsmittel ab und präzipitiert das Polymere durch Zugabe von Methanol. Man saugt ab und fällt zweimal aus Benzol durch Eingießen in Methanol um..

Beigefarbenes Pulver.

2.2.1.2.1 2-Aethyl-naphthalin.⁴³ 26

Darstellung durch WOLFF-KISHNER-Reduktion von 2-Acetyl-naphthalin. Ausbeute 86% d.Th.

Farblose bis schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 75°-77°C/0,4 Torr.

2.2.1.2.2 2-Aethyl-naphthochinon-(1,4) ⁴⁴.

Darstellung nach FIESER u.a. durch Oxydation von 2-Aethyl-naphthalin mittels Chromtrioxid in Eisessig.

Ausbeute 39% d.Th.

Gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 86°-87°C.

2.2.1.2.3. 2-Aethyl-1,4-diacetoxy-naphthalin. ⁴⁰

Die reduktive Acetylierung des 2-Aethyl-naphthochinon erfolgte analog 2.2.1.1.14.

Weißer Kristalle vom Schmelzpunkt 104°-105°C.

Ausbeute (2 x aus Aethanol) 82% d.Th.

2.2.1.2.4. 2-(α-Brom-aethyl-)-1,4-diacetoxy-naphthalin.

Die Bromierung von 2-Aethyl-1,4-diacetoxy-naphthalin erfolgte analog 2.2.1.1.15.

Derbe, farblose, durchscheinende Kristalle vom Schmelzpunkt 142°-144°C. Ausbeute (2 x aus Aethanol/Ligroin 1:1) 87,5% d.Th.

$C_{16}H_{15}BrO_4$

Ber.: 22,75% Br

Mol.Gew. 351,2

Gef.: 22,54% Br

2.2.1.2.7. 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin. ⁴⁶

Darstellung durch Reduktion von 2-Aethyl-naphthochinon mit Zinn(II)-chlorid analog 2.2.1.1.18 in 77%iger Ausbeute.

Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 144°-145° (Z.).

2.2.1.2.9. 2-Aethyl-1,4-dimethoxy-naphthalin.

Darstellung durch Methylierung von 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin mit Dimethylsulfat analog 2.2.1.1.19. Ausbeute nach Chromatographie an Aluminiumoxid 81% d.Th.

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

$C_{14}H_{16}O_2$

Ber.: 77,39% C 7,89% H

Mol.Gew. 216,3

Gef.: 77,28% C 7,70% H

2.2.1.2.11 2-(α -Brom-aethyl-)-1,4-dimethoxy-naphthalin.

Darstellung analog 2.2.1.1.21 durch Bromierung von 2-Aethyl-1,4-dimethoxy-naphthalin mit N-Bromsuccinimid. Ausbeute 63% d.Th.

Fast farblose, derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 76°C (Petrolaether).



Ber.: 27,07% Br

Mol.Gew. 295,2

Gef.: 27,20% Br

2.2.1.2.13 2-Vinyl-1,4-dimethoxy-naphthalin.

Die Dehydrobromierung von 2-(α -Brom-aethyl-)-1,4-dimethoxy-naphthalin erfolgte mit Kalium-tert.butylat-Lösung analog 2.2.1.1.22. Das gelbgefärbte ölige Reaktionsprodukt wurde unter Lichtschutz säulenchromatographisch an basischem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe 3 gereinigt, wobei Benzol als Eluens diente. Ausbeute nach Chromatographie 58% d.Th. Schwach gelblich gefärbtes Öl.

2.2.1.2.15 Poly(2-Vinyl-1,4-dimethoxy-naphthalin).

Die Polymerisation erfolgte radikalisch analog 2.2.1.1.23 in 87%iger Ausbeute.

Farbloses, amorphes Material, löslich in Dimethylformamid und Benzol, unlöslich in Methanol.

2.2.1.2.16 2-Aethyl-1,4-ditetrahydropyranyloxy-naphthalin.

Man löst 4 g 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin in 20 ml wasserfreiem Diaethylaether oder Dioxan und gibt 7 g frisch über Natrium destilliertes 2,3-Dihydro-4H-pyran sowie einige Tropfen einer 5%igen Lösung von wasserfreiem Chlorwasserstoff in Dioxan zu. Zu Beginn der Reaktion läßt man die Temperatur nicht über 25 - 30°C steigen. Danach läßt man drei Std. ohne weitere Kühlung stehen.

Nach beendeter Reaktion gibt man 60 ml Aether zu und schüttelt 4 x mit CLAISENScher Kalilauge aus (s. 2.2.1.1.19), danach 2 x mit Wasser. Die aetherische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Man erhält 6,4 g (91,5% d.Th.) braunrotes Öl. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Aluminiumoxid (bas., Akt.St. I) mit Benzol als Eluens erhält man ein farbloses bis schwach gelbliches, hochviskoses Öl von fruchtigem Geruch. Ausbeute 50% d.Th.

Ausgehend von 1,4-Dihydroxy-naphthalin wurde unter analogen Bedingungen ebenfalls ein hochviskoses, fast farbloses Öl erhalten. Ausbeute nach Chromatographie 44% d.Th.

2.2.1.2.17 Acetale von 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin und 1,4-Dihydroxy-naphthalin durch Anlagerung von Aethyl-vinyl-aether.

Die Darstellung des Aethyl-vinyl-aethers erfolgte nach ⁵⁶ durch Dehydrochlorierung von α -Chlor-diaethyl-aether mittels Triäthylamin in 60%iger Ausbeute. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 36°C.

α -Chlordiaethylaether wurde nach ⁵⁷ dargestellt. Ausbeute 61% d.Th. Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 93°-96°C.

Acetalisierung:

2,0 g 2-Aethyl-1,4-dihydroxy-naphthalin löst man in 15 ml absolutem Aether. Man gibt 1,6 g Aethyl-vinyl-aether (frisch über Kaliumhydroxid destilliert) zu und danach unter Umschwenken 0,3 g α -Chlordiaethyl-aether. Unter Ausschluß von Feuchtigkeit läßt man 24 h bei 0°C stehen und erwärmt dann die Lösung 15 - 20 Min. auf dem Wasserbad zum Sieden. Nach Zugabe von 25 ml Aether wird 3 x mit CLAISENScher Kalilauge (s. 2.2.1.1.19), dann 2 x mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Abziehen des Aethers erhält man das rohe Acetal in Ausbeuten von 65-70% d.Th.

(berechnet für Doppelacetalisierung). Die weitere Reinigung ist schwierig, da die Substanz sich bei der Feinvacuumdestillation zersetzt, ebenso bei dem Versuch, eine Reinigung über die Säulenchromatographie zu erreichen (verwendete Sorbentien: Aluminiumoxid bas., Kieselgel, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Polyamid, Cellulose).

Farbloses, viskoses Öl, säureempfindlich.

$C_{20}H_{28}O_4$	Ber.:	72,26% C	8,49% H
Mol.Gew. 332,4	Gef.:	71,91% C	9,43% H

Unter analogen Bedingungen wurde das Diacetal des 1,4-Dihydroxy-naphthalins dargestellt. Ausbeute 55% d.Th.

Farbloses, säureempfindliches Öl.

$C_{18}H_{24}O_4$	Ber.:	71,03% C	7,95% H
Mol.Gew. 304,4	Gef.:	70,89% C	7,81% H

2.2.1.2.19 Nachweis der Acetalstruktur:

In einer Mikrodestillationsapparatur erhitzt man 0,5 g des Acetals mit 2 ml 50%iger Essigsäure und 2 Tropfen 2 N-Schwefelsäure. Die leicht flüchtigen Anteile fängt man in einer Vorlage auf, die man mit 5 ml einer 2,4%igen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 30%iger Perchlorsäure beschickt hat. Das ausgeschiedene Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon wird abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Schmelzpunkt 167°C.

2.2.2.1 2-Acetyl-hydrochinon.

Darstellung nach AMIN und SHAH⁵⁸ durch FRIES-Umlagerung von Hydrochinondiazetat mittels Aluminiumchlorid. Ausbeute 61% d.Th.

Je nach Kristallgröße grüne bis gelbbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 206°-207°C (Lit.: 201°-202°C).

2.2.2.2 2-Aethyl-hydrochinon.

Darstellung nach CLEMMENSEN⁵⁹ durch Reduktion von 2-Aethylhydrochinon mit amalgamiertem Zink in 45%iger Ausbeute (nach Vacuumsublimation).

Lange, schneeweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 115°C (Lit. Schmp. 112°C).

2.2.2.3 2-Aethyl-1,4-diacetoxy-benzol.⁶⁰

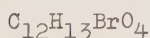
In der Siedehitze löst man 7,0 g 2-Aethyl-hydrochinon in 57 ml Acetanhydrid, gibt langsam 10 ml trockenes Pyridin zu und läßt erkalten. Danach versetzt man unter Eiskühlung portionsweise mit 150 ml Wasser und saugt das abgeschiedene 2-Aethyl-1,4-diacetoxy-benzol ab, sobald sich die Mischung nicht weiter erwärmt. Das im Vacuum über P₂O₅ und Kaliumhydroxid getrocknete Rohprodukt wiegt 9,6 g (85,3% d.Th.).

Das Rohprodukt wird aus Petrolaether umkristallisiert. Man erhält 8,5 g (76%) 2-Aethyl-1,4-diacetoxy-benzol vom Schmelzpunkt 71°C. Große, durchscheinende, farblose Kristalle.

2.2.2.4 2-(α-Brom-aethyl)-1,4-diacetoxy-benzol.

2,0 g 2-Aethyl-1,4-diacetoxy-benzol werden in 15 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Man gibt 1,74 g N-Bromsuccinimid zu sowie 5 mg Azoisobuttersäuredinitril und erhitzt auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden. Nach 10 Min. gibt man weitere 5 mg Azonitril zu. Nach beendeter Reaktion zieht man das Lösungsmittel im Vacuum ab und nimmt den Rückstand in 7 ml Petrolaether/Tetrachlorkohlenstoff (1:1) auf. Das im Eisschrank unächst ölig ausfallende Reaktionsprodukt kristallisiert rasch. Ausbeute 2,4 g (89% d.Th.).

Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkristallisieren aus Petrolaether 57°-58°C. Derbe, farblose Kristalle.



Ber.: 26,54% Br

Mol.Gew. 301,2

Gef.: 26,40% Br

2.2.3.1 2-Aethyl-9,10-diacetoxy-anthracen.

Die Darstellung erfolgte nach MANECKE und STORCK²⁰ durch reduktive Acetylierung von 2-Aethyl-anthrachinon. Ausbeute nach Umkristallisation aus Ligroin/Benzol (5:1) 85% d.Th. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 141°-142°C. Die Lösung in Benzol fluoresziert stark.

2.2.3.2 2-(α-Brom-aethyl-)-9,10-diacetoxy-anthracen.

1,5 g 2-Aethyl-9,10-diacetoxy-anthracen werden in 18 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Man gibt 0,9 g N-Bromsuccinimid zu sowie 13 mg Dibenzoylperoxid und erhitzt 40 Min. auf dem Wasserbad zum Sieden.

Während der Reaktion fällt das Bromierungsprodukt aus. Nach beendeter Reaktion saugt man vom Niederschlag ab und digeriert zweimal mit heißem Aethanol. Der Rückstand wird zweimal aus Chloroform/Ligroin (1:2) umkristallisiert. Ausbeute danach 63% d.Th.

Zitronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 187°-188° (Z.).



Ber.: 19,95% Br

Mol.Gew. 401,3

Gef.: 20,05% Br

2.2.3.5 2-Isopropyl-9,10-diacetoxy-anthracen.

Die Darstellung erfolgte durch reduktive Acetylierung von 2-Isopropyl-anthrachinon analog 2.2.1.1.14. Ausbeute nach Umkristallisation aus viel Ligroin/Benzol (5:1) 71% d.Th. Schmelzpunkt 185°-186°C.

2.2.3.6 2-(α-Brom-isopropyl-)-9,10-diacetoxy-anthracen.

Darstellung analog 2.2.3.2 aus 2-Isopropyl-9,10-diacetoxy-anthracen in 88%iger Ausbeute.

Gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 130°-132°C (aus Tetrachlorkohlenstoff/Ligroin 1:1 umkristallisiert).

2.2.3.7 2-Isopropenyl-9,10-diacetoxy-anthracen.

3,7 g 2-(α -Brom-isopropyl)-9,10-diacetoxy-anthracen wurden in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 30 ml reinstem Triäthylamin (getrocknet über pulverisiertem Kaliumhydroxid und nach Zusatz von 2% Phenylisocyanat über eine Kolonne destilliert) und 30 mg Hydrochinon wurde 1,5 h unter gelindem Sieden erhitzt. Bald nach Beginn der Reaktion kam es zur Bildung eines Niederschlages von Triäthylammoniumbromid.

Die erkaltete Reaktionsmischung wurde mit 50 ml Aether verdünnt, zweimal mit je 100 ml 5%iger Salzsäure und einmal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittelgemisch im Vacuum abdestilliert. Das zurückbleibende rötlichgelbe Öl kristallisierte beim Reiben mit Petroläther. Das Rohprodukt wurde in 20 ml Benzol gelöst. Das auskristallisierte Produkt wird nochmals aus Benzol/Petroläther (1:1) umkristallisiert. Schmelzpunkt danach 206°C. Lit.Schmp. ^{23 24} : 210°C. Ausbeute 1,2 g (40%). Ein Vergleich mit authentischem Material (hergestellt durch reduktive Acetylierung von 2-Isopropenyl-anthraquinon) bestätigte die Identität des Dehydrobromierungsprodukts.

2.2.3.8 FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Anthracen mit Acetylchlorid: 1-Acetyl- und 2-Acetyl-anthracen ^{61 62}.

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von GORE ⁶². Ausbeute an reinem 1-Acetyl-anthracen 33% d.Th. Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Ligroin (5:1) 105°-106°C. Bräunlichgelbe Kristalle.

2.2.3.9 1-Acetyl-anthracen-semicarbazon.

Die Darstellung erfolgte nach WALDMANN und MARMORSTEIN ⁶³ in 61%iger Ausbeute. Gelbe Kristalle aus Eisessig,

die sich unscharf zwischen 204° und 208°C zersetzen.

1-Aethyl-anthracen.

Darstellung nach WALDMANN und MARMORSTEIN ⁶³ durch Erhitzen von 1-Acetyl-anthracen-semicarbazon mit Natriumaethylat und Aethanol im Autoklaven (4 Std. 180°C).

Das Rohprodukt wird über das Pikrat gereinigt und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Pentan bei 33°-34°C. Ausbeute 55% d.Th. Farblose Nadeln.

2.2.3.10 1-Aethyl-anthrachinon.

Darstellung nach WALDMANN und MARMORSTEIN ⁶³ durch Oxydation von 1-Aethyl-anthracen mit Chromsäure in Eisessig. Ausbeute nach Umkristallisation aus Eisessig 79% d.Th.

Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 97°C.

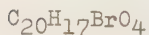
2.2.3.11 1-Aethyl-9,10-diacetoxy-anthracen.

Die Darstellung erfolgte durch reduktive Acetylierung von 1-Aethyl-anthrachinon analog 2.2.1.1.14. Bei Verwendung von reinstem Triäthylamin als Base 51% Ausbeute. Schmelzverhalten der zweimal aus Methanol umkristallisierten Verbindung: Sintert ab 173°C, unscharfes Schmelzen zwischen 183° und 187°C (Literatur ²⁰: Sintern ab 178°C, Schmelzen zwischen 183° und 183,5°C). Gelblichgrüne Nadeln.

2.2.3.12 1-(α -Brom-aethyl-)-9,10-diacetoxy-anthracen.

Darstellung durch Bromierung von 2.2.3.11 mit N-Bromsuccinimid in 63%iger Ausbeute.

Kleine, zitronengelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 193-196°C.



Ber.: 19,95% Br

Mol.Gew. 401,3

Gef.: 19,80% Br

Literaturverzeichnis.

- 1 G. MANECKE, Angew. Chem. 68, 582 (1956).
- 2 G. MANECKE, C. BAUER, C. REICH, Angew. Chem. 71,
646 (1959).
- 3 G. MANECKE, Angew. Chem. 67, 613 (1955).
- 4 CIBA AG, Brit. P. 839 391 (1960).
- 5 E. JELLUM, Acta chem. scand. 18, 1887 (1964).
- 6 G. MANECKE, C. BAHR, Z. Elektrochem., Ber. Bunsen-
ges. physik. Chem. 62, 311 (1958).
- 7 G. MANECKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phy-
sik. Chem. 58, 369 (1954).
- 8 C.G. OVERBERGER, A. LEOVITS, J. Amer. chem. Soc.
77, 3675 (1955).
- 9 H.P. GREGOR, D. DOLAR, G.K. HOESCHELE, J. Amer.
chem. Soc. 77, 3675 (1955).
- 10 C.G. OVERBERGER, A. LEOVITS, J. Amer. chem Soc.
78, 4792 (1956).
- 11 C.G. OVERBERGER, V.P. BONSIGNORE, J. Amer. chem. Soc.
80, 5427 (1958).
- 12 H. RINGSDORF, C.G. OVERBERGER, Makromolekulare Chem.
44-46, 418 (1961).
- 13 H. RINGSDORF, C.G. OVERBERGER, J. Polymer Sci. 61,
S 11 (1962).
- 14 H. SEIFERT, DBP 1 067 217 (1959).
- 15 a) A. SKOGSEID, Dissertation Oslo 1948.
b) A. SKOGSEID, A.P. 2 592 349 (1952).
- 16 K. DORFNER, Dissertation Marburg 1959.
- 17 G. IZORET, Ann. Chimie 7, 151 (1962).
- 18 G. MANECKE, G. KOSSMEHL, Makromolekulare Chem. 80,
22 (1964).

- 19 R.G. HEILIGMANN, J. Polymer Sci. 6, 155 (1951).
- 20 G. MANECKE, W. STORCK, Chem. Ber. 94, 3239 (1961).
- 21 M. FERNANDEZ-REFOJO, Y.L. PAN, K.A. KUN,
H.G. CASSIDY, J. org. Chemistry 25, 416 (1960).
- 22 A. ETIENNE, G. ARDITTI, A. CHMELEVSKY, C.R. hebdom.
Séances Acad. Sci. 256, 2429 (1963).
- 23 G. MANECKE, K. CREUTZBURG, J. KLAWITTER, Chem. Ber.
99, 2440 (1966).
- 24 A. ETIENNE, A. LE BERRE, J.J. BRUN, Bull. Soc.
chim. France, Mem. 1966, 2913.
- 25 G. MANECKE, W. STORCK, Chem. Ber. 94, 300 (1961).
- 26 G. MANECKE, G. RAMLOW, W. STORCK, Chem. Ber.
100, 836 (1967).
- 27 O. DIELS, K. ALDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 62,
2337 (1929).
- 28 A. BISTRZYCKI, D.W. DE SCHEPPER, Ber. dtsh. chem.
Ges. 31, 2790 (1898).
- 29 E.L. MARTIN, J. Amer. chem. Soc. 58, 1438 (1936).
- 30 F. KROLLPFEIFFER, W. SCHÄFER, Ber. dtsh. chem. Ges.
56, 620 (1923).
- 31 G. LEVY, Ann. Chimie 9, 5 (1938).
- 32 H.R. SNYDER, F.X. WERBER, J. Amer. chem. Soc. 72,
2965 (1950).
- 33 J. KOO, J. Amer. chem. Soc. 75, 1891 (1953).
- 34 W.E. TRUCE, C.E. OLSON, J. Amer. chem. Soc. 74,
4721 (1952).
- 35 R.P. LINSTEAD, K.O.A. MICHAELIS, J. chem. Soc.
(London) 1940, 1134.
- 36 L. RUZICKA, E. MÖRGELI, Helv. chim. Acta 19, 377
(1936).

- 37 N.D. ZELINSKY, M.B. TUROWA-POLIAK, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1292 (1925).
- 38 H.J. TEUBER, N. GÖTZ, Chem. Ber. 87, 1236 (1954).
- 39 L.F. FIESER, M. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 57, 491 (1935).
- 40 L.F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 61, 3467 (1939).
- 41 U. STEINER, H. SCHINZ, Helv. chim. Acta 34, 1176 (1951).
- 42 L. CLAISEN, O. EISLEB, Liebigs Ann. Chem. 401, 29 (1913).
- M. CATES, J. Amer. chem. Soc. 72, 231 (1950);
A.C. MEHTA, T.R. SESHADRI, J. chem. Soc. (London) 1954, 3823.
- 43 HUANG-MINLON, J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 (1946).
- 44 L.F. FIESER, W.P. CAMPBELL, E.M. FRY, M.D. GATES, J. Amer. chem. Soc. 61, 3216 (1939).
- 45 S. HUNIG, M. KIESSEL, Chem. Ber. 91, 380 (1958).
- 46 P.P.T. SAH, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 1021 (1940).
- 47 E. MÜLLER, W. RUNDEL, Angew. Chem. 70, 105 (1958);
E. MÜLLER, M. BAUER, W. RUNDEL, Z. Naturforsch. 14 B, 209 (1959).
- 48 L.J. SMITH, J.M. WEBSTER, J. Amer. chem. Soc. 59, 666 (1937).
- 49 R.F. MOORE, W.A. WATERS, J. chem. Soc. (London) 1953, 3405.
- 50 L. CLAISEN, Liebigs Ann. Chem. 418, 96 (1918);
L. CLAISEN, Liebigs Ann. Chem. 442, 224 (1925).
- 51 W. REPPE u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 601, 107 (1956).

- 52 M. LEVAS, Ann. Chimie (Paris) 7, 704 (1952).
- 53 I.H. SPINNER, W.D. RAPER, W. METANOMSKI,
Canad. J. Chem. 41, 483 (1963).
- 54 R. STERN, J. ENGLISH, H.G. CASSIDY,
J. Amer. chem. Soc. 79, 5797 (1957).
- 55 W.E. PARHAM, E.L. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc.
70, 4187 (1948).
- 56 H. BÖHME, H. BENTLER, Chem. Ber. 89, 1468 (1956).
- 57 L.C. SWALLEN, C.E. BOORD, J. Amer. chem. Soc.
52, 654 (1930).
- 58 G.C. AMIN, N.M. SHAH, Org. Synth. Coll. Vol. III,
S. 280, J. Wiley a.s., New York 1955.
- 59 E. CLEMMENSEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 51 (1914).
- 60 A. VERLEY, F. BÖLSING, Ber. dtsh. chem. Ges. 34,
3354 (1901).
- 61 A. LÜTTRINGHAUS, F. KACER, DRP 492 247 (1926);
C.A. 24, 2472 (1930).
- 62 P.H. GORE, J. org. Chemistry 22, 135 (1957).
- 63 H. WALDMANN, E. MARMORSTEIN, Ber. dtsh. chem. Ges.
70, 106 (1937).
- 64 L.F. FIESER, R. ADAMS, R.L. SHRINER, Org. Synth.
Coll. Vol. I, 517; J. Wiley a.s., New York 1958.
- 65 L.F. FIESER, R. ADAMS, R.L. SHRINER, Org. Synth.
Coll. Vol. I, 353; J. Wiley a.s., New York 1958.
- 66 H.L. SCHLAFFER, W. SCHAFFERNICHT, Angew. Chem. 72,
618 (1960).
- 67 A.T. PETERS, F.M. ROWE, J. chem. Soc. (London) 1945,
181.
- 68 A.A. BALANDIN, L.K. FREIDLIN, V.S. ROZINA, P.Z. SOROKIN,
G.A. VOROSHILOV, Zhur. Priklad. Khim. 33, 1893 (1960).
- 69 D.E. PEARSON, O.D. KEATON, J. org. Chemistry 28,
1557 (1963).

Lebenslauf.

Am 16.6.1938 wurde ich, Karlheinz Kuhn, als Sohn des kaufmännischen Angestellten Walter Kuhn und seiner Ehefrau Paula, geb. Schmelzer, in Nürnberg geboren. Nach Besuch des Progymnasiums der Stadt Xanten am Niederrhein und später des Staatlichen Gymnasiums in Wesel erhielt ich 1957 das Reifezeugnis.

Meine Praktikantenzeit verbrachte ich in der Hospital-Apotheke der Landesheilanstalt Bedburg-Hau und in der Marien-Apotheke in Kevelaer. 1959 bestand ich in Düsseldorf die Pharmazeutische Vorprüfung.

Im Wintersemester 1959/60 begann ich das Studium der Pharmazie an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster. Im Mai 1963 bestand ich dort die Pharmazeutische Prüfung. Als Kandidat der Pharmazie arbeitete ich in der Marien-Apotheke Kevelaer sowie in der Hevelliapothek in Berlin-Britz. Im Mai 1964 erhielt ich die Bestallung als Apotheker.

Noch im gleichen Jahr begann ich mit der Anfertigung dieser Dissertation unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Schenck.

